



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA**

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

**CRECIMIENTO DE
PELICULAS DELGADAS
DE $YBa_2Cu_3O_{7-\sigma}$
POR ABLACION LASER
Y SU CARACTERIZACION
ESTRUCTURAL Y ELECTRICA**

Manuel José Villafuerte

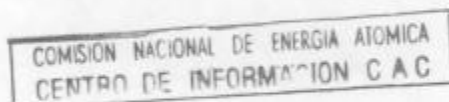
UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
"Prof. Jorge A. Sabato"

Crecimiento de películas delgadas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ por ablación láser y su caracterización estructural y eléctrica^(*)

por Lic. Manuel José Villafuerte

Director: Dr. Alberto Lamagna

Codirectora: Dra. Stella Duhalde



^(*)Tesis para optar al título de *Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

1998

*Con amor,
a mi esposa Estela
y a mis hijos
Leandro y Nicolás.*

Resumen.

Se crecieron películas delgadas superconductoras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ por la técnica de deposición por láser pulsado sobre substratos monocristalinos de YSZ, SrTiO_3 , MgO , LaAlO_3 y Si, orientados (100).

Se estudió la influencia de la presión de oxígeno durante el crecimiento, la tasa de deposición en función de la distancia blanco – substrato y la influencia del substrato sobre la calidad estructural y morfológica de la superficie de las películas. El control de las condiciones de crecimiento epitaxial y la “calidad” de la microestructura de la película son factores importantes a tener en cuenta para posibles aplicaciones en dispositivos electrónicos superconductores.

Se realizaron estudios por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido con el objeto de relacionar las propiedades estructurales con las de transporte eléctrico. Los estudios de transporte eléctrico se realizaron a través de mediciones de resistencia eléctrica y de corriente crítica en función de la temperatura. Se complementaron las mismas con mediciones de susceptibilidad magnética ac.

Se encontró una fuerte influencia de la presión de oxígeno sobre las propiedades estructurales y de transporte eléctrico de las películas superconductoras. Se obtuvo un máximo en la temperatura crítica superconductora para presiones de oxígeno más altas que las publicadas hasta ahora en la bibliografía. Las películas exhiben buenas propiedades estructurales y superconductoras con un bajo número de partículas sobre su superficie.

Agradecimientos.

Quisiera agradecer a las instituciones que apoyaron esta tesis, y mi estadía en Buenos Aires, la Universidad Nacional de General San Martín y la Universidad Nacional de Tucumán. Además, a las instituciones, y al personal de las mismas, en las cuales desarrollé las distintas etapas de mi trabajo: CNEA (CAC), CITEFA y la Facultad de Ingeniería de la UBA.

En especial quisiera agradecer a Lidia Alaniz, del laboratorio de microelectrónica de CITEFA, por su excelente trabajo en las fotolitografías realizadas en las películas. Además, quisiera agradecer a Claudio Gilari, como así también al Ing. Giménez y a todo el personal de ese laboratorio, por su cordialidad y buena predisposición a la colaboración con este trabajo. También quisiera agradecer al Dr. E. Quel por facilitarnos el uso del láser de excímero del Departamento de Láseres y Aplicaciones de CITEFA y al personal del taller de ese departamento por atender al pedido de maquinado y arreglo de piezas del equipamiento. Además, al personal del departamento de materiales de CITEFA, por su amabilidad en disponer turnos, para el uso del microscopio electrónico de barrido “ambiental”.

Quisiera agradecer especialmente al Dr. Pablo Levy, por su colaboración en los ensayos y por las valiosas discusiones acerca de la caracterización eléctrica de las películas.

Además, quisiera agradecer al personal del taller del CAC por su excelente trabajo en el maquinado de nuevas piezas, que se rediseñaron para mejorar el funcionamiento del equipamiento para deposición de películas.

Quiero agradecer a mis directores por su dedicación y esfuerzo en resolver los problemas que fueron surgiendo a lo largo de esta tesis.

Indice.

Resumen.....	i
Agradecimientos.....	ii
Abreviaturas.....	vi
Introducción.....	1

Capítulo I. EL $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: UN SUPERCONDUCTOR DE ALTA TEMPERATURA CRITICA.

1.1. Superconductores convencionales.....	4
1.2. Algunos conceptos sobre superconductividad.....	5
1.3. Características generales de los óxidos superconductores de alta temperatura.....	8
1.4. Propiedades estructurales y eléctricas del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	10

Capítulo II. PELICULAS DELGADAS DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

2.1. Crecimiento epitaxial.....	14
2.2. Condiciones para la formación de películas epitaxiales.....	15
2.3. Los substratos utilizados.....	16
2.4. La deposición por láser pulsado.....	18
2.4.1. La ablación láser.....	18
2.4.2. Parámetros de deposición.....	20
2.5. El blanco.....	22
2.6. El equipo para la deposición de las películas.....	27

2.6.1. El láser de excímero.....	27
2.6.2. El sistema óptico.....	28
2.6.3. La cámara para la deposición de las películas.....	29
2.7. Preparación de películas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	30

Capítulo III. EL EQUIPAMIENTO UTILIZADO PARA LA CARACTERIZACION DE LAS PELICULAS.

3.1. Caracterización estructural por rayos X.....	32
3.1.1. Geometría de Bragg-Brentano.....	32
3.1.2. Barrido θ - ω	33
3.2. Medición de susceptibilidad magnética ac.....	33
3.3. Medición de resistencia eléctrica vs. temperatura.....	35
3.3.1. La técnica de cuatro terminales.....	35
3.4. Medición de corrientes críticas.....	36
3.4.1. Preparación de las muestras.....	37
3.5. Medición del espesor de las películas.....	39

Capítulo IV. DISCUSION DE RESULTADOS.

4.1. Películas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre sustratos de silicio.....	40
4.1.1. La tasa de deposición.....	40
4.1.2. Imágenes de microscopía electrónica de barrido.....	41
4.1.3. Imágenes de microscopía de fuerza atómica.....	44
4.2. Películas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre sustratos de MgO.....	45
4.2.1. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (ambiental).....	45
4.2.2. Tasa de deposición.....	48
4.2.3. Caracterización estructural de las películas.....	49

4.2.4. Resultados de susceptibilidad magnética.....	53
4.2.5. Resultados de mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura.....	55
4.2.5. Medición de corrientes críticas.....	58
4.3. Películas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ sobre sustratos de SrTiO_3 , zirconia estabilizada con ytria y LaAlO_3	63
4.3.1. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (ambiental).....	63
4.3.2. Caracterización estructural de las películas.....	63
4.3.3. Crecimiento de películas con el eje a perpendicular a la superficie del sustrato.....	66
4.3.4. Resultados de la caracterización eléctrica y magnética.....	68
Capítulo V. CONCLUSIONES.....	71
Apéndice A. AUTOCALENTAMIENTO EN LAS MEDICIONES DE CORRIENTES CRÍTICAS.....	73
Apéndice B. DEGRADACION DE LAS PELICULAS DE YBCO.....	75
Apéndice C. FOTOGRAFÍAS DEL EQUIPO PARA DEPOSICION DE PELICULAS POR ABLACION LASER.....	77
Referencias.....	80

Abreviaturas.

ATAM:	Ancho total a altura mitad.
BB:	Bragg - Brentano.
DLP:	Deposición por láser pulsado.
EDTA:	Acido etilendiaminotetraacético.
LAO:	Aluminato de lantano (LaAlO_3).
MEB:	Microscopía electrónica de barrido.
MFA:	Microscopía de fuerza atómica.
PID:	Proporcional, integral y derivativo.
SAT:	Superconductor de alta temperatura crítica.
STO:	Titanato de estroncio (SrTiO_3).
YBCO:	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.
YSZ:	Zirconia estabilizada con ytria.

Introducción.

En los últimos años, el uso del láser se ha extendido a un amplio campo de disciplinas. En muchas de ellas, como la metalurgia, la tecnología médica y la electrónica, el láser ya se ha convertido en una herramienta irremplazable.

En la ciencia de los materiales, el láser juega un rol significativo, ya sea como un componente pasivo del monitoreo de procesos, o como una herramienta activa. Tiene aplicaciones tan variadas como la fusión localizada de fibras ópticas, el recocido de semiconductores, la limpieza de superficies por desorción o ablación, el templado de superficies para aumentar sus durezas, y lo más reciente, la deposición por láser pulsado (DLP), para crecer películas delgadas.

Esta última técnica se usó por primera vez hace treinta años [1], poco después de la invención del láser pulsado de rubí. Sin embargo, durante la década pasada se intensificó el desarrollo experimental de la DLP y se la utilizó para el crecimiento de películas delgadas. Este ímpetu lo dio el descubrimiento de que se podían crecer películas de óxidos superconductores de muy buena calidad, en ambientes con baja presión de oxígeno y sin un procesamiento posterior [2].

La DLP ha probado ser una de las técnicas más apropiadas para la deposición de películas con buena calidad y estequiometría. Esta técnica ofrece un buen control de la composición química para un gran número de compuestos formados por múltiples elementos. En particular, es ventajosa para el crecimiento de películas de óxidos poliatómicos. Tiene la ventaja de que el mecanismo de ablación es esencialmente de naturaleza no térmica. Debido a que el haz de láser es de corta longitud de onda, rompe las uniones químicas directamente y eyecta un plasma desde la superficie del blanco hacia el substrato. Por lo tanto, bajo las condiciones apropiadas, se consigue una deposición cercana a la estequiométrica de materiales multicomponentes y con muy buenas cualidades superficiales.

Durante los pasados diez años, aprovechando estas ventajas, se depositaron óxidos y otros materiales complejos, con una enorme variedad de propiedades, como por ejemplo: ferroeléctricos, ferritas, "diamante amorfo" y otras fases ultraduras,

revestimientos biocompatibles y tribológicos, polímeros, compuestos semiconductores y materiales nanocristalinos.

Desde el descubrimiento de los superconductores de alta temperatura crítica, ha habido un interés considerable en producir películas delgadas para ser utilizadas en posibles aplicaciones tecnológicas, y es desde este punto de vista, que se utiliza el concepto de “calidad” de las películas superconductoras. Una “alta calidad” no está necesariamente ligada con la perfección cristalina. Se consideran películas de “alta calidad” las que tienen altas temperaturas críticas, anchos de transición angostos, altas corrientes críticas y baja resistencia superficial a las microondas (R_s).

Esta tesis da cuenta de la introducción de la técnica de ablación láser, por primera vez en nuestro país, en el marco de un convenio bilateral entre UBA y el Instituto LAMEL de Bologna (Italia). Además, está incluida en uno de los proyectos de investigación del convenio, que tiene por finalidad el estudio del aprovechamiento de las características de las películas superconductoras para su uso como bolómetro (sensor de radiación infrarroja). Por lo tanto, es imprescindible contar con películas epitaxiales con adecuadas características estructurales y estequiométricas, de forma tal, que se maximicen la temperatura de transición superconductor y la densidad de corriente crítica. En este sentido, el objetivo de esta tesis es la puesta a punto de un sistema para la deposición por láser pulsado de películas del óxido superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO), la caracterización estructural de las mismas por difracción de rayos X y el estudio de la relación entre las condiciones de deposición de las películas, la calidad estructural y las propiedades eléctricas.

Las películas fueron crecidas, principalmente, sobre sustratos monocristalinos de óxido de magnesio (MgO). También se hicieron pruebas sobre silicio (Si), titanato de estroncio (SrTiO_3), aluminato de lantano (LaAlO_3) y zirconia estabilizada con ytria (YSZ), todos con orientaciones (100).

La deposición de las películas se realizó usando el proceso de ablación, por medio de pulsos de un láser de excímero, de una pastilla sinterizada del cerámico superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Se evaluó, entre otros parámetros, la influencia de la presión de oxígeno en la cámara durante la deposición sobre las características estructurales y eléctricas de las películas.

Para la caracterización estructural se utilizó la técnica de difracción de rayos X, en la geometría de Bragg-Brentano, determinándose el tamaño de la celda cristalina de las películas y la dispersión de orientaciones o mosaicidad de su crecimiento epitaxiado.

Se estudió, además, la tasa de deposición en función de la distancia entre blanco y sustrato, y en función de la presión de oxígeno usada durante el proceso. Para ello se midió el espesor de las películas obtenidas con un perfilómetro.

La caracterización de las propiedades de transporte comprende mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura, como así también, mediciones de densidad de corrientes críticas. Para estas medidas debieron prepararse las películas usando la técnica de fotolitografía y un posterior ataque químico. Como estudio complementario se las caracterizó magnéticamente a través de mediciones de susceptibilidad magnética ac en función de la temperatura.

Esta tesis está organizada en cinco capítulos, donde en el primero de ellos se dan brevemente algunos conceptos básicos sobre superconductividad y las características estructurales del YBCO. El segundo capítulo se dedica a la preparación de las películas e incluye las relaciones entre las características reticulares del sustrato y el crecimiento epitaxial. Además, se comentan detalles de la técnica de deposición por láser pulsado y se describe el equipo utilizado para la fabricación de las películas. En el tercer capítulo se describen brevemente las técnicas y equipos utilizados para la caracterización estructural, eléctrica y magnética. En el cuarto capítulo se discuten los resultados y en el quinto se presentan las conclusiones.

Las temperaturas críticas más elevadas fueron encontradas en las películas crecidas sobre sustratos de MgO, con valores de hasta 92,5 K, próximos a los valores más altos medidos en este material. Las densidades de corrientes críticas medidas, alcanzaron el orden de 10^6 A/cm² a la temperatura de 17 K.

Capítulo I. EL $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$: UN SUPERCONDUCTOR DE ALTA TEMPERATURA CRITICA.

1.1. Superconductores convencionales.

En el año 1911, el físico danés H. Kammerlingh Onnes, descubrió que la resistividad eléctrica (dc) del mercurio caía súbitamente a cero cuando se enfriaba a temperaturas por debajo de 4,2 K y denominó a este nuevo fenómeno como superconductividad.

En los años siguientes se descubrió que muchos otros elementos metálicos y compuestos intermetálicos exhibían superconductividad a muy bajas temperaturas (ver tabla 1.1) [3].

En el año 1933, se descubrió otra propiedad del estado superconductor: el diamagnetismo perfecto, que luego fue llamada efecto Meissner - Ochsenfeld, en honor a sus descubridores. Por este efecto, campos magnéticos débiles son expelidos del interior de la muestra, cuando ésta es enfriada por debajo de la temperatura en que su resistividad se hace cero.

Material	T_c (K)	Año de descubrimiento
Hg	4,2	1911
Pb	7,20	1913
Nb	9,25	1930
Nb_3Sn	18,0	1954
Nb_3Ge	23,2	1973

Tabla 1.1: Temperaturas críticas de superconductores convencionales [3].

En los años '70, se encontró que el compuesto binario Nb_3Ge , presentaba una transición a 23,2 K, la temperatura más alta conseguida hasta ese momento. Por otro lado la teoría microscópica que explicaba la superconductividad, la teoría BCS* [4], predecía que esta temperatura difícilmente podía ser superada.

1.2. Algunos conceptos sobre superconductividad.

Un superconductor posee dos características esenciales: resistividad cero y diamagnetismo perfecto, ambas manifestadas para temperaturas por debajo de una cierta temperatura característica del material.

Son tres las variables fundamentales en la caracterización de un superconductor: la temperatura por arriba de la cual el material pasa a su fase no superconductora (fase normal o estado normal), denominada temperatura crítica (T_c), la máxima densidad de corriente (J_c) y el máximo campo magnético aplicado (H_c) que puede soportar el material en el estado superconductor.

Una de las formas de medir la temperatura crítica es mediante la medición de la resistividad en función de la temperatura, ver figura 1.1.

En la literatura científica se observan distintos criterios para definir la temperatura crítica superconductora. En nuestro caso tomaremos como T_c la intersección de las rectas de extrapolación de temperaturas altas y las de bajas temperaturas (ver fig. 1.1). Otra medida importante es el ancho de transición, que se tomará como el ancho entre el 10% y el 90% de la transición en la resistencia.

La capacidad de un superconductor para transportar corriente sin disipación de energía no es ilimitada. La densidad de corriente para la cual se comienza a observar una caída de tensión entre dos puntos del superconductor se denomina densidad de corriente crítica, J_c . La misma es dependiente de la temperatura y del campo magnético.

Del mismo modo, cuando uno aplica un campo magnético externo superior a un valor llamado crítico (campo magnético crítico, B_c), la superconductividad desaparece y el material retorna al estado normal.

* Denominada así por las iniciales de los nombres de sus autores: J. Bardeen, L. Cooper y R. Schrieffer [4].

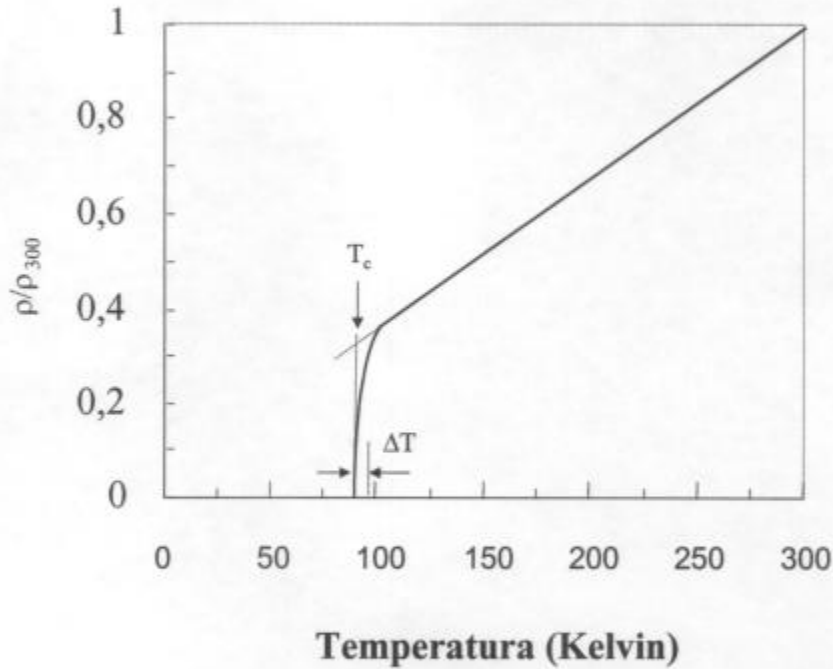


Fig. 1.1: Curva de resistividad vs. temperatura para un superconductor.

Los superconductores que expelen completamente el campo magnético hasta que transforma al estado normal se denominan superconductores del tipo I. En la figura 1.2 (a) se representa su diagrama de fase campo magnético - temperatura (B-T). Los superconductores del tipo II tienen dos campos críticos: el campo crítico inferior B_{c1} y el campo crítico superior B_{c2} , como puede observarse en el diagrama de fases B-T, en la figura 1.2 (b). Para campos magnéticos aplicados, menores al campo crítico inferior, el superconductor está en estado Meissner. Para campos aplicados mayores a B_{c2} , se destruye la superconductividad. Mientras que, entre el campo crítico inferior y el superior, el campo magnético penetra parcialmente en forma de pequeños tubos denominados vórtices, y se dice que el superconductor está en estado mixto o estado vórtice.

En el año 1950, Ginzburg y Landau desarrollaron una teoría fenomenológica, para describir a los superconductores convencionales. En la misma, utilizaron la teoría general de las transiciones de fase de segundo orden e hicieron un desarrollo de la energía libre de Helmholtz en una serie de potencias de la función compleja:

$$\psi(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})| e^{i\phi(\mathbf{r})}$$

llamada parámetro de orden superconductor.

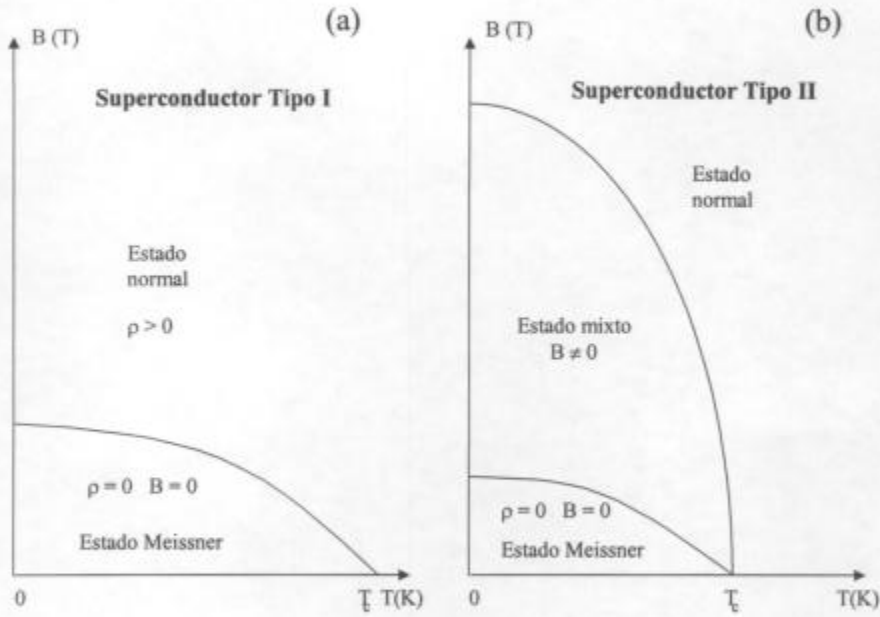


Fig. 1.2 (a) y (b): Representación esquemática de la variación de los campos críticos en función de la temperatura, para superconductores del tipo I y II.

Este parámetro tiene las siguientes propiedades:

- i. Su módulo, $|\psi^* \psi|$, puede ser interpretado (no rigurosamente) como el número de electrones superconductores, n_s , en un punto situado en \mathbf{r} .
- ii. De la misma manera que en mecánica cuántica, la fase $\phi(\mathbf{r})$, está relacionada a la supercorriente (que circula por debajo de T_c).
- iii. $\psi \neq 0$ en el estado superconductor y es igual a cero en el estado normal.

En esta teoría se pueden distinguir dos parámetros fenomenológicos que caracterizan al material superconductor: la longitud de penetración magnética y la longitud de coherencia. Para conseguir expulsión del campo magnético dentro del superconductor, se establecen supercorrientes en la superficie del mismo, de forma tal que $\mathbf{M} + \mathbf{H} = 0$. El espesor en que estas supercorrientes fluyen, se denomina longitud de penetración del campo magnético y se simboliza con λ . La longitud de coherencia, ξ , representa la longitud sobre la cual el parámetro de orden superconductor $\psi(\mathbf{r})$ varía, cuando se introduce una perturbación en algún punto. El cociente de estos dos parámetros define el coeficiente de Ginzburg-Landau:

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi}$$

Este parámetro nos permite distinguir cuáles materiales son superconductores del tipo I, ($\kappa < 0,7$) y cuáles son del tipo II ($\kappa > 0,7$).

1.3. Características generales de los óxidos superconductores de alta temperatura crítica.

En el año 1986, G. Bednorz y K. A. Müller [5], descubrieron superconductividad en óxidos de cobre. Encontraron que el cerámico del tipo LaBaCuO tenía una temperatura crítica de 30 K. En febrero del año 1987, en Houston, K. Wu y P. Chu [6], descubrieron que el cerámico YBa₂Cu₃O_{7-δ} poseía una T_c = 92 K. En los años subsiguientes se descubrieron materiales con T_c aún mayores (ver tabla 1.2) [3].

Compuesto	T _c (K)	Año de Descubrimiento
La _{2-x} Sr _x CuO ₄	38	1986
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	92	1987
Bi ₂ Ca ₂ Sr ₂ Cu ₃ O ₁₀	110	1988
Tl ₂ Ca ₂ Ba ₂ Cu ₃ O ₁₀	125	1988

Tabla 1.2: Temperaturas críticas de los SAT más estudiados [3].

Debido a que las temperaturas críticas de estos materiales son del orden de 100 K, casi un orden mayor a las temperaturas críticas de los superconductores convencionales, se los denominó superconductores de alta temperatura crítica (SAT). Se distinguen además, porque constituyen una nueva familia de superconductores, donde este efecto no puede ser explicado dentro del marco de la teoría BCS.

Las estructuras cristalinas de los SAT derivan de la estructura tipo perovskita, representada genéricamente por ABO₃. Una de sus principales características es que sus

estructuras son altamente anisotrópicas debido a que están compuestas por planos de Cu-O separados por planos de otros tipos de óxidos y tierras raras. La presencia de estos planos de Cu-O dominan gran parte de sus propiedades, ya que al estar apilados en una secuencia periódica, dan a las mismas características anisotrópicas. El número de huecos (vacancias de oxígeno) en los planos de Cu-O determina el comportamiento de sus propiedades de transporte.

Entre sus propiedades también sobresale el hecho que a bajo número de huecos en el plano de Cu-O se tiene un aislador antiferromagnético, mientras que para un alto número de huecos en dicho plano, el material tiene comportamiento tipo metálico, no magnético y superconductor a bajas temperaturas (ver fig. 1.3).

Otra característica de los SAT es su longitud de coherencia muy corta, $\xi \sim 10 \text{ \AA}$, comparable a la longitud de la celda unidad, lo que tiene consecuencias importantes en la física de estos materiales. Además, estos materiales tienen longitudes de penetración un orden mayor que los convencionales, por lo tanto, los valores calculados para el coeficiente de Ginzburg-Landau dan mayores a 0,7 ($\kappa > 0,7$), esto implica que los superconductores de alta temperatura crítica son del tipo II.

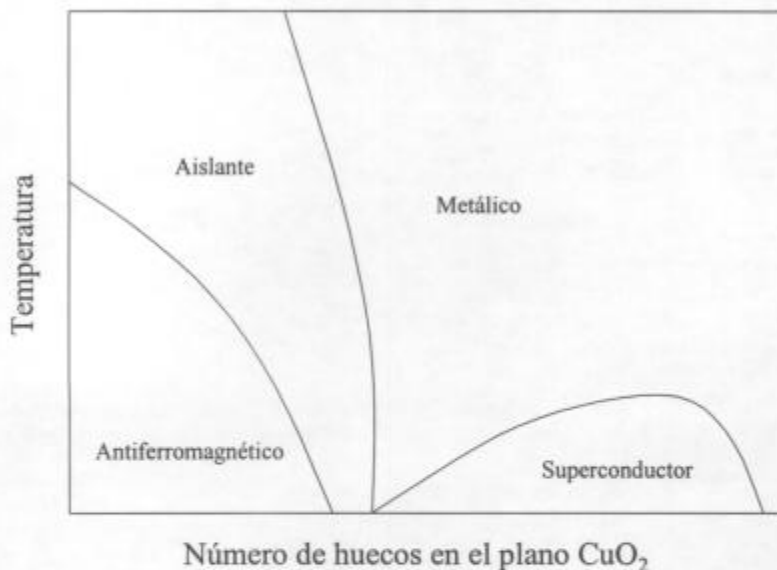


Fig. 1.3: Diagrama de fases esquemático de un cuprato superconductor

En los superconductores del tipo II, los campos magnéticos por arriba del campo

crítico inferior penetran la muestra en forma de vórtices. Cuando circula una corriente por el material en presencia de vórtices que pueden moverse libremente, se produce una interacción entre ellos que disipa energía. Esta disipación de energía se manifiesta como una caída de potencial entre dos contactos ubicados sobre el superconductor, en otras palabras, tenemos una respuesta resistiva. Por lo tanto, cuando los vórtices se pueden mover libremente, la densidad de corriente crítica en el superconductor es extremadamente baja. Para conseguir J_c altas es necesario anclar los vórtices, evitar que se muevan. Esto se consigue aumentando el número de defectos en los superconductores tradicionales, ya que los vórtices son anclados por los mismos. Pero en los SAT la situación es distinta, si se mide la J_c en una muestra policristalina se obtienen valores del orden de los cientos de A/cm^2 . Mientras que en muestras monocristalinas y películas delgadas fuertemente texturadas se obtienen J_c mayores, llegando a ser del orden de $10^7 A/cm^2$. Esto se debe esencialmente a la muy corta longitud de coherencia de estos materiales. Las grandes dimensiones de los defectos en muestras policristalinas, actúan como uniones débiles para la superconductividad. Estas uniones débiles tiene J_c bajas y por lo tanto, deben eliminarse los defectos grandes y conseguir defectos de las dimensiones de ξ para anclar los vórtices. Las vacancias, por ejemplo, consideradas como defectos de dimensiones atómicas pueden actuar como centros de anclaje efectivos sin limitar extremadamente la J_c .

1.4. Propiedades estructurales y eléctricas del $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

La estructura del YBCO deriva de la estructura tipo perovskita ABO_3 , y podemos imaginarla como el apilamiento de tres de estas celdas, con algunas modificaciones: la cantidad máxima de oxígeno que admite es siete y no nueve (ver figura 1.4).

El YBCO tiene una transición de fase estructural por arriba de los $500^\circ C$ (a presión atmosférica), su estructura cambia de ortorrómbica a tetragonal. La celda de la estructura ortorrómbica pertenece al grupo espacial $Pmmm$ y sus dimensiones son: $a = 3,8206(1) \text{ \AA}$, $b = 3,8851(1) \text{ \AA}$ y $c = 11,6757 \text{ \AA}$. Para la estructura tetragonal, grupo espacial $P4/mmm$, sus dimensiones son: $a = 3.8570(1) \text{ \AA}$, $c = 11,8194(3) \text{ \AA}$.

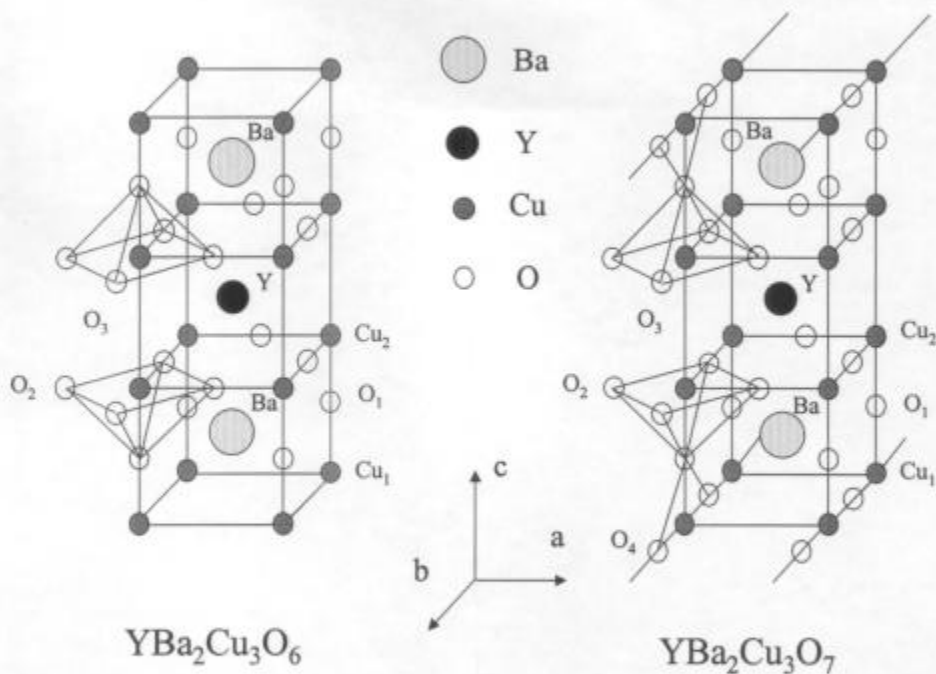


Fig. 1.4: Diagramas de las celdas del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ y del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Observando la estructura de la fig. 1.4 podemos notar que la misma consiste de una secuencia de capas de óxidos perpendiculares al eje c :

- Capa de Cu-O. El sitio Cu(1) tiene coordinación cuatro y está rodeado por cuatro átomos de oxígeno. En el compuesto oxigenado este es el plano de las cadenas de CuO. Este plano se considera como “reservorio de carga” y transfiere portadores al plano de CuO_2 .
- Capa de Ba-O.
- Capa de Cu-O. En esta el sitio Cu(2) tiene coordinación cinco y está rodeado por cinco átomos de oxígeno que forman una pirámide. A este plano se llama plano de CuO_2 , y es donde se admite que se establece la superconductividad.
- Capa de Y. Tiene cuatro vacancias de oxígeno respecto a una perovskita totalmente oxidada. El resto de la estructura es simétrica respecto al ion de ytrio.

En base a esta observación se puede plantear un modelo simple de capas para el YBCO y los SAT en general (ver fig. 1.5). Esta descripción en capas de los SAT permite el usar del modelo de Lawrence y Doniach [7], en el cual se representa a estos materiales como un apilamiento de superconductores bidimensionales (planos de CuO_2), descritos por las ecuaciones de Ginzburg y Landau, acoplados por juntas Josephson. Este modelo

es muy útil y permite explicar muchas propiedades de estos compuestos [8].

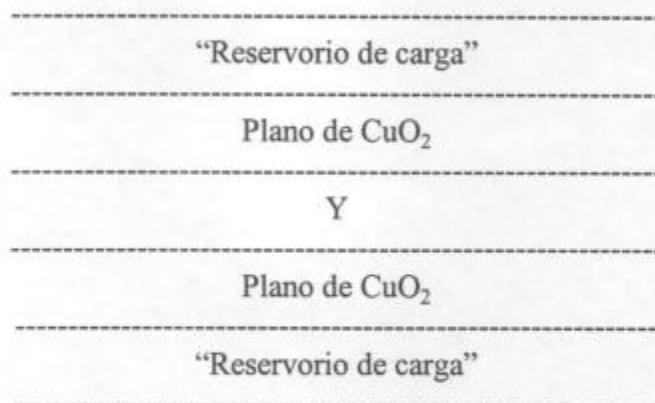


Fig. 1.5: Un modelo simple para la celda unidad del YBCO [8].

El YBCO intercambia oxígeno con el ambiente en forma reversible a temperaturas por encima de 400 °C. La estequiometría de oxígeno modifica los valores de los parámetros de red, en particular, el eje c aumenta con la deficiencia de oxígeno δ . Esta relación, puede en primera aproximación, considerarse lineal y la medida del eje c puede dar una idea del estado de oxigenación de la muestra [9].

La deficiencia de oxígeno en el YBCO modifica su T_c , ver fig. 1.6.

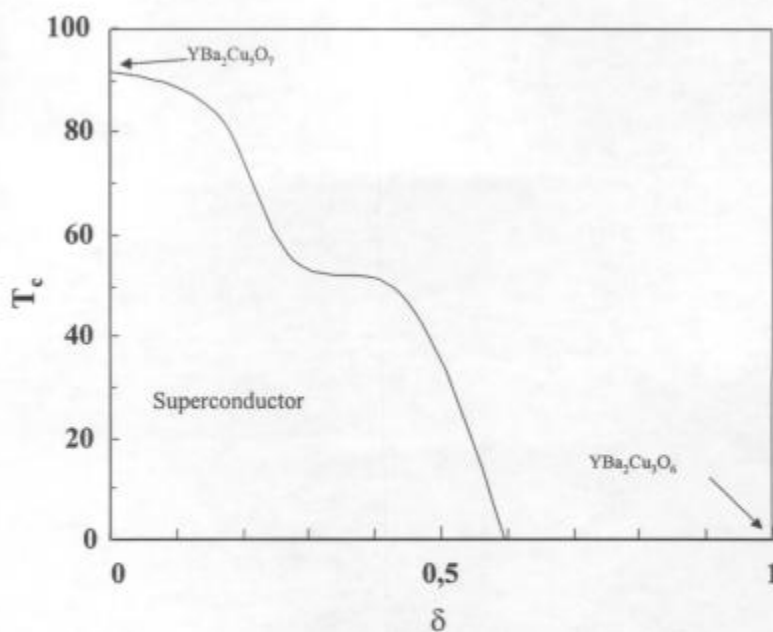


Fig. 1.6: Temperaturas de transición superconductoras (T_c) vs. deficiencia de oxígeno (δ) para YBCO [8,9].

Para $\delta > 0,65$ el material tiene un comportamiento en resistividad del tipo semiconductor, y para $\delta < 0,65$ es superconductor a bajas temperaturas, con un comportamiento tipo metálico a altas temperaturas. Para una muestra totalmente oxigenada ($\delta = 0$), la temperatura crítica es de 92 K [8,9]. La resistividad eléctrica es anisotrópica, siendo más favorable el paso de corriente en el plano a-b que en la dirección del eje c (ver fig. 1.4).

Capítulo II. PELICULAS DELGADAS DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

2.1. Crecimiento epitaxial.

Hay diversos procesos para crecer películas con textura sobre sustratos monocristalinos. El más común de ellos es el crecimiento epitaxial.

El término epitaxis significa que existe un crecimiento orientado, y hasta monocristalino en algunos casos, de un material sobre otro, de tal manera que existen relaciones cristalográficas entre el material que está creciendo y el sustrato, es decir, existen ciertos planos paralelos y ciertas direcciones paralelas, llamadas orientaciones preferenciales.

El crecimiento epitaxial puede ser clasificado en [10]:

- Isoepitaxis: crecimiento orientado o monocristalino de un material sobre un sustrato del mismo material.
- Heteroepitaxis: crecimiento orientado o monocristalino de un material sobre un sustrato de material diferente.
- Rheotaxis: crecimiento orientado o monocristalino de un material sobre una superficie líquida de material diferente.

Royer [11] ha propuesto que para que haya crecimiento epitaxial debe haber un desajuste pequeño entre las estructuras de la película y del sustrato donde se deposita. Este desajuste puede ser expresado como:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{(a_{\text{película}} - a_{\text{sustrato}})}{a_{\text{sustrato}}} \cdot 100 \quad (2.1)$$

donde $a_{\text{película}}$ y a_{sustrato} representan los parámetros de red de la película y del sustrato respectivamente. Sin embargo cabe aclarar que si bien es importante un desajuste pequeño entre las estructuras del película y el sustrato para que haya epitaxialidad, ésta no es una condición esencial.

En las teorías actuales el concepto de crecimiento epitaxial está fuertemente ligado

a las teorías de nucleación. Pashley [12], remarcó la importancia de la nucleación en el crecimiento epitaxial de películas. Señaló además que la obtención de la epitaxis depende de la formación de núcleos orientados, y que el entendimiento del proceso de epitaxis depende de los factores que controlan las orientaciones de esos núcleos.

Se han reconocido esencialmente tres modos convencionales de nucleación y crecimiento de películas:

- Volmer - Weber: se produce el crecimiento de islas tridimensionales
- Frank - van der Merwe: crecimiento de capas completas bidimensionales.
- Stranski - Krastinov : crecimiento de capas completas bidimensionales seguido por nucleación y crecimiento de islas tridimensionales.

La ocurrencia de uno de estos modos de crecimiento depende de las energías de interfase entre la película y el sustrato [13].

2.2. Condiciones para la formación de películas epitaxiales.

Como ya se mencionara, es importante que el desajuste entre las estructuras de la película y del sustrato sea pequeño, aunque ésta no sea una condición esencial. En el crecimiento epitaxial un plano cristalino del depósito crece paralelo al plano expuesto del sustrato. El ajuste de simetrías en la interfase película - sustrato es un factor importante que determina la orientación del crecimiento preferencial, aunque en muchos casos, la orientación observada no es la que corresponde al mejor ajuste geométrico entre los parámetros de red.

Para obtener crecimiento epitaxial es necesario controlar los parámetros de deposición, como así también, los parámetros del sustrato. Los parámetros de deposición dependen de la técnica usada, mientras que los del sustrato no. Analizaremos dos factores concernientes al sustrato.

- *Naturaleza del sustrato*: en la mayoría de los casos, para obtener un crecimiento epitaxial es necesario usar sustratos monocristalinos. La elección del sustrato está condicionada por diversos factores como: la compatibilidad de la estructura cristalina (simetría cristalina, orientación cristalina y parámetros de red); superficie libre de

tensiones y escalones de clivaje; baja reactividad, con el material que se depositará a la temperatura de trabajo y compatibilidad entre los coeficientes de expansión térmica entre la película y el sustrato.

- *Temperatura del sustrato*: para cada combinación película - sustrato existe una temperatura por debajo de la cual no se produce el crecimiento epitaxial. Además, esta temperatura umbral está fuertemente influenciada por otras variables como la preparación de la superficie del sustrato, la tasa de deposición y la contaminación superficial. El incremento de la temperatura provee a los átomos adsorbidos, la energía de activación necesaria para ubicarse en las posiciones correctas sobre la red del sustrato. Además, facilita la coalescencia de las islas que se forman, a partir de los centros de nucleación. Sin embargo, el incremento excesivo de la temperatura del sustrato puede provocar la interdifusión entre los materiales de la película y del sustrato, lo cual impone un límite a la temperatura de deposición.

2.3. Los sustratos utilizados.

A continuación se describe brevemente las características de los sustratos usados para la deposición de las películas de YBCO.

- *Titanato de estroncio ($SrTiO_3$)*: es un material de estructura cúbica, tipo perovskita, similar a la del YBCO, con buena correspondencia de los parámetros reticulares con los del plano a-b del YBCO. La orientación del monocristal es del tipo (100), lo que optimiza el crecimiento epitaxial con orientación del eje c perpendicular al sustrato. Esta orientación permite alcanzar mejores propiedades de transporte. Se utilizaron monocristales de $10 \times 10 \times 0,5 \text{ mm}^3$ y de $5 \times 5 \times 0,5 \text{ mm}^3$.
- *Aluminato de lantano ($LaAlO_3$)*: presenta características estructurales similares a las del titanato de estroncio. En realidad su estructura es romboédrica, pero el ángulo entre los ejes de la celda difieren de noventa grados, en una cantidad poco significativa. A temperaturas próximas a los $450 \text{ }^\circ\text{C}$ [14], se produce una transición de segundo orden, en la que varían los parámetros de la celda. Este hecho es desventajoso ya que puede generar desorden en la película.

- *Oxido de Magnesio (MgO)*: presenta una celda cúbica, con parámetros de red distintos al del YBCO, no obstante, las características de transporte de las películas crecidas sobre estos sustratos son buenas. Es posible que la distorsión de la red provocada por el desajuste entre las estructuras sea absorbida por los planos próximos a la interfase y no se propaguen a todo el espesor de la película [15].
- *Oxido de circonio estabilizado con ytria (YSZ)*: el ytrio tiene la función de estabilizar la estructura cúbica del óxido de circonio. Resulta poco clara la naturaleza del crecimiento epitaxial sobre este material. Las mediciones de rayos X confirman que el crecimiento tiene la orientación del eje c requerida, aunque con el plano a-b del YBCO está rotado 45° respecto al del sustrato.
- *Silicio (Si)*: este sustrato presenta estructura cúbica tipo diamante, su parámetro de celda no es el más adecuado para el crecimiento de películas de YBCO. Para poder depositar el YBCO sobre este material, se utiliza una capa intermedia de YSZ que sirve para mejorar el ajuste de las estructuras, y además, para prevenir la interdifusión de elementos, en particular del bario y del cobre, ya que estos tienen alta reactividad con el Si [16].

En la tabla 2.1 se resumen las principales características de los sustratos utilizados: parámetros de celda (a); coeficiente de dilatación térmica (α) y desajuste entre las estructuras de cada sustrato y la del YBCO, calculada usando la ecuación (2.1).

Substrato	a (nm)	$\alpha \times 10^{-6}$ (1/K)	$\Delta a/a$ (%)
SrTiO ₃	0,3905	8,6	-2
LaAlO ₃	0,379	10,0	1
MgO	0,421	13,8	-9
YSZ	0,513	10,0	-25
Si	0,543	4	-30

Tabla 2.1: Parámetros de celda (a), coeficiente de dilatación térmica (α) y desajuste entre estructuras de cada sustrato y la del YBCO, calculada usando la ecuación (2.1).

2.4. La deposición por láser pulsado.

2.4.1. La ablación láser.

La técnica de deposición por láser es conceptualmente sencilla. Se focaliza un haz de láser pulsado de radiación ultravioleta (duración del pulso, $\tau \sim 10 - 50$ ns) sobre un blanco policristalino con densidades de energía de 1 a 5 J/cm². Entonces, ocurren diversos procesos durante el pulso del láser: un calentamiento rápido y vaporización de la superficie del blanco impactada, un incremento de la absorción de la radiación U.V. por el vapor que se expande formando un plasma denso, y finalmente, la absorción de la parte final del pulso del láser que calienta y acelera aún más este plasma. El mismo está compuesto por átomos neutros, moléculas e iones en estados base y excitados, y además, hay electrones de alta energía. Los átomos e iones colisionan en una región de alta densidad próxima a la superficie del blanco para crear una expansión perpendicular a la superficie del blanco con velocidades $\geq 10^6$ cm/s. Este frente se propaga con velocidad decreciente hacia un sustrato caliente, ubicado entre 3 y 10 cm, donde ocurre el crecimiento de la película. En la literatura científica se identifica a esta violenta expansión de plasma con el término “pluma”.

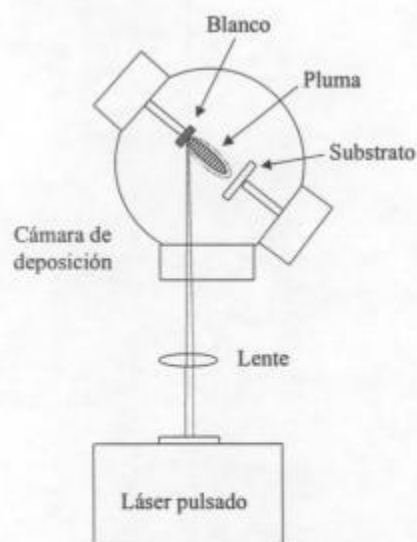


Fig. 2.2 : Esquema de un sistema para deposición por láser pulsado.

Esta técnica fue la primera que permitió obtener películas de YBCO *in situ*, con altas temperaturas de transición. Tiene algunas características particulares que la distingue de otros métodos, en particular, para el crecimiento de óxidos y otros materiales químicamente complejos:

- *Transferencia de material congruente o estequiométrica*: las películas tienen la misma composición que el blanco, si se elige la densidad de energía adecuada. La transferencia congruente es consecuencia de la alta tasa inicial de calentamiento.
- *Deposición por plasma energético*: en la pluma los átomos e iones tienen velocidades iniciales que para un átomo de masa atómica 100 corresponde a energías cinética ≥ 52 eV. Esta energía cinética y la energía interna de los elementos arrancados del material contribuyen a la formación de la película y promover reacciones químicas, tanto en la fase gaseosa como en la superficie de la película.
- *Capacidad para deposición en gases reactivos*: ya que no se necesitan haces de electrones ni filamentos calientes en la cámara de deposición es posible usar gases dentro de la misma durante el proceso de crecimiento. Los elementos de la pluma reaccionan con las moléculas del gas para formar compuestos simples (óxidos, nitruros, haluros). La deposición en ambiente reactivo como O_2 , NO_2 , junto a la propiedad de transferencia congruente, permite el crecimiento de películas de alta calidad, de materiales que antes eran difíciles de producir.
- *Crecimiento de multicapas epitaxiales*: en este tipo de estructuras, las capas adyacentes tienen diferente composición, pero comparten una estructura cristalina común. Se puede usar un blanco para crecer cada tipo de capa. Usando una baja tasa de deposición es posible controlar precisamente el crecimiento de las capas.

El proceso de ablación tiene dos características que limitan su uso, en especial para semiconductores y otros tipos de películas delgadas usadas en electrónica:

- ♦ *Particulado*: se presentan sobre la película partículas con tamaños entre 0,1 a 10 μm (la mayoría en $\sim 1 \mu m$). Esto interesa particularmente cuando las películas deben procesarse por fotolitografía en escalas del micrón o menor. Se han desarrollado diversas técnicas para minimizar el número y tamaño de las partículas, que se pueden dividir en “pasivas” y “activas”. La más efectiva de las técnicas activas es un método que usa un filtro de velocidades para interceptar las partículas más grandes y

relativamente más lentas, dejando pasar el flujo atómico e iónico de alta velocidad [17].

- ◆ *Espesor no uniforme:* debido a que el haz del láser se debe enfocar en pequeñas áreas del blanco, la distribución de material en la pluma tiene un máximo de materia en la dirección de propagación, por lo tanto, se producirá una película de espesor uniforme solamente en un rango angular estrecho. La solución práctica a este problema es mover la pluma sobre el sustrato, es decir “pintar” la superficie del sustrato con la misma. Para hacer esto se puede hacer un barrido del haz del láser sobre la superficie del blanco, o también hacer girar el sustrato con la pluma fuera del eje de rotación. También puede hacerse una combinación de estos dos movimientos para obtener mayor efectividad. Greer y Tabaat [18] demostraron que barriendo con el haz del láser sobre un blanco de gran diámetro se pueden producir películas homogéneas de grandes dimensiones. Consiguieron depositar películas de óxidos cerámicos en sustratos de 150 mm de diámetro, con variaciones de $\pm 2,3\%$ en espesor.

2.4.2. Parámetros de deposición.

- *Densidad de energía del láser:* la densidad de energía del láser, también llamada fluencia, se puede modificar variando la potencia del láser o el tamaño del área de impacto sobre el blanco. Para cada material existe una densidad de energía umbral por arriba de la cual la ablación comienza a ser importante y congruente. En el caso del YBCO este valor es de alrededor de $0,3 \text{ J/cm}^2$ [19]. La estequiometría de las películas depende de la densidad de energía del láser, a bajas densidades de energía (cercanas al valor umbral) se obtienen relaciones estequiométricas no adecuadas entre los elementos, mientras que estas relaciones mejoran para mayores densidades de energía (mayores que $1,5 \text{ J/cm}^2$). Por otro lado, para una dada longitud de onda del láser, la densidad de energía sobre el blanco tiene efectos importantes sobre el tamaño y densidad de partículas en la película. El tamaño del área de impacto del láser sobre la superficie del blanco tiene influencia sobre la forma de la pluma, lo cual explica la existencia de un máximo en la tasa de deposición en función de la densidad de energía. A medida que disminuye el área de impacto, la tasa de deposición aumenta, ya que aumenta la

densidad de energía (se arranca más material del blanco), luego con una disminución aún mayor del área de impacto (densidades de energía mayores), la tasa de deposición comienza a decrecer, debido a que la divergencia de la pluma se hace significativa. Es decir, a medida que se disminuye el área de impacto se tiene una mayor divergencia en la pluma [20].

- *Longitud de onda del láser:* la efectividad con que se absorbe la energía del láser por parte del blanco, depende de la longitud de onda de la radiación que emite el láser. El coeficiente de absorción disminuye a medida que aumenta la longitud de onda. Se ha encontrado diferencia de dos órdenes de magnitud en la absorción, entre luz ultravioleta y luz infrarroja [21].
- *Presión de oxígeno en la cámara:* el uso de oxígeno dentro de la cámara durante la deposición tiene varios motivos. Se usa principalmente para compensar la pérdida de oxígeno durante la deposición de la película y evitar la formación de segundas fases no superconductoras. Si se hace un experimento de ablación en vacío, el depósito del óxido cerámico tiende a ser deficiente de oxígeno. El procesamiento de óxidos superconductores requiere presiones de oxígeno del orden de las decenas de Pascal. Además, durante la deposición, la existencia de un gas en la cámara disminuye la densidad y tamaño de las partículas que se depositan sobre la película. La presencia de un gas durante el crecimiento de la película también modifica la tasa de deposición. Luego de la deposición, la función del oxígeno en la cámara es la de asegurar nuevamente una buena oxigenación de la película, principalmente durante la transformación de estructura tetragonal a ortorrómbica, que se produce entre los 500 °C y los 400 °C.
- *Temperatura del substrato:* como ya se comentó en el párrafo 2.2, para cada combinación película - substrato existe una temperatura umbral para la cual se produce el crecimiento epitaxial. Algunos estudios han reportado, mejores propiedades en las películas, cuando son crecidas a temperaturas entre 720°C y 780°C. [23,24].
- *Distancia entre blanco y substrato:* la longitud visible de la pluma es de algunos centímetros. Si el substrato se ubica demasiado lejos del extremo de la pluma, la película puede tener exceso de cobre, mientras que si está demasiado cerca puede ser deficiente en este elemento [20]. Por otro lado, la densidad de partículas sobre la

película está influenciada por este parámetro, cuando se deposita una película en vacío, el efecto de la distancia blanco-substrato se refleja principalmente en la dispersión angular del flujo eyectado. En general, las trayectorias de las partículas son más divergentes cuando se usa un haz focalizado que cuando se usa uno no focalizado.

Los efectos de la distancia blanco-substrato y de la presión de gas en la cámara están interrelacionados. Debido al incremento de las colisiones entre la pluma y el gas, el tamaño de la pluma disminuye con el aumento de la presión de gas.

Dyer et al. [22] demostraron que se puede usar como parámetro del rango de la pluma el cociente E/P_0 , donde E es la energía del pulso del láser y P_0 es la presión del gas en la cámara. La longitud de la pluma es $L \propto (E/P_0)^{1/3} \gamma$, donde γ es la relación de calores específicos de los elementos en la pluma. En nuestro caso esta longitud corresponde a aproximadamente 2,8 cm. Cuando la distancia blanco-substrato es menor, no hay diferencias importantes en el tamaño y densidad de las partículas. A medida que aumenta la distancia la proporción de partículas pequeñas disminuye y aparecen pocas partículas grandes.

2.5. El blanco.

Se denomina blanco al material sobre el cual impacta el haz del láser para generar la ablación del material. El plasma formado se depositará sobre el substrato como una delgada película con la misma estequiometría del blanco.

Con este fin se preparó una pastilla cerámica de YBCO de 1,5 cm de diámetro. Se sintetizó a partir de la mezcla de polvos de óxidos y carbonatos (Y_2O_3 , CuO y $BaCO_3$), en proporción estequiométrica, prensado (6000 Kg/cm^2) para formar una pastilla y calcinado a 930°C . En una segunda etapa se molió la pastilla y se prensó nuevamente para luego producir el sinterizado a 930°C en ambiente de oxígeno. Esta segunda etapa se repitió una vez más para aumentar la densidad. La estructura fue caracterizada por difracción de rayos X al final de cada ciclo y se midió la temperatura de transición superconductora.

En la fig. 2.1 se muestra un espectro de rayos X obtenido sobre uno de los blancos usados para la producción de películas.

Los máximos de intensidad difractada se identifican como pertenecientes al compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, para una oxigenación correspondiente a $\delta \approx 0,2$, según la ficha de datos de JCPDS-ICDD N° 38-1433.

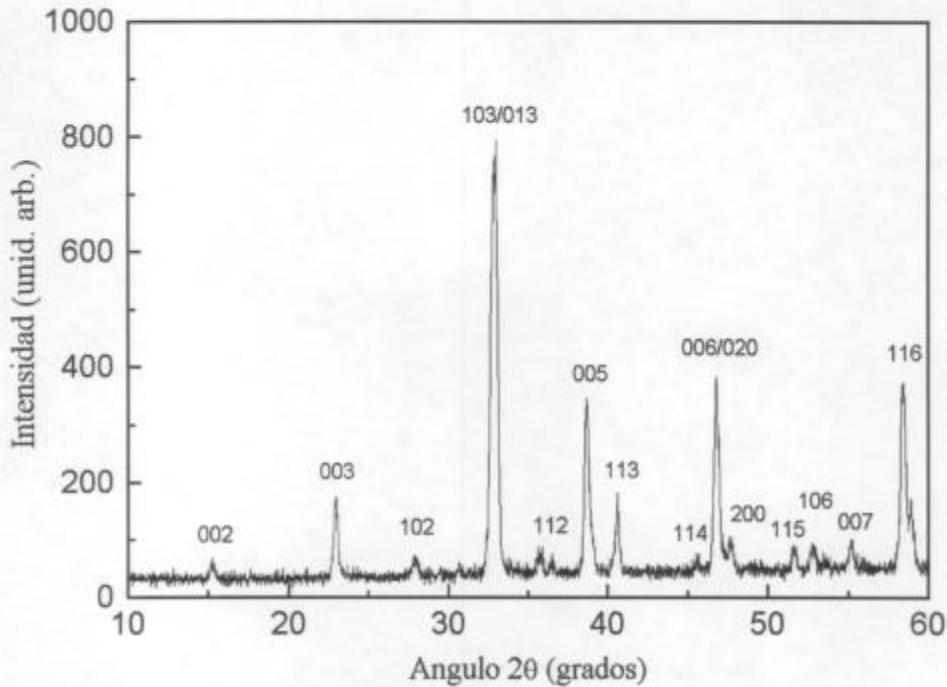


Fig. 2.1: Espectro de rayos X del blanco N° 2 de YBCO.

Se midieron las densidades de los blancos utilizados para la fabricación de las películas, por el método de densidad hidrostática, obteniéndose para el blanco N° 1: $5,262 \text{ g/cm}^3$ y para el blanco N° 2: $5,385 \text{ g/cm}^3$. Considerando que la densidad teórica para una deficiencia $\delta = 0,2$, es de $6,338 \text{ g/cm}^3$, los blancos presentaron una densidad del 82% y 85% de la teórica, respectivamente. Se ha propuesto que el uso de blancos con una densidad más próxima al valor teórico producen películas con más bajo número de partículas en su superficie [23].

Usualmente se describe la técnica de deposición por láser pulsado como un proceso de tres etapas. La primera de ellas consiste en la vaporización del material del blanco, la segunda, en el transporte de materia y la última en el crecimiento de la película sobre el substrato. Estos pasos se repiten miles de veces en una deposición típica.

Los pulsos del láser no remueven el material del blanco capa por capa y en forma limpia y ordenada. Por el contrario, las superficies irradiadas son alteradas química y físicamente. Se producen cambios en la morfología de la superficie, formándose ondas, canales y conos. Este cambio, depende principalmente de la densidad de energía del láser. A bajas fluencias se observan ondas y canales, mientras que a altas fluencias se observan conos.

En la figura 2.2 se presentan tres micrografías obtenidas por microscopía electrónica “ambiental” de la superficie de un blanco de alúmina, antes y después de ser expuesto a la radiación pulsada de un láser UV ($\lambda = 308 \text{ nm}$).

La figura 2.1 (a) muestra la superficie de la alúmina antes de ser expuesta a la radiación láser. En la figura 2.1 (b) se muestra la superficie luego de 6000 pulsos de láser con una densidad de energía de 2 J/cm^2 . Se observa la formación de ondas, efecto típico para este valor, relativamente bajo, de densidad de energía. En la figura 2.2 (c) se muestra la superficie luego de 6000 pulsos de láser con una energía de $6,7 \text{ J/cm}^2$. Se observa la incipiente formación de conos que son usualmente producidos por estos altos valores de fluencia.

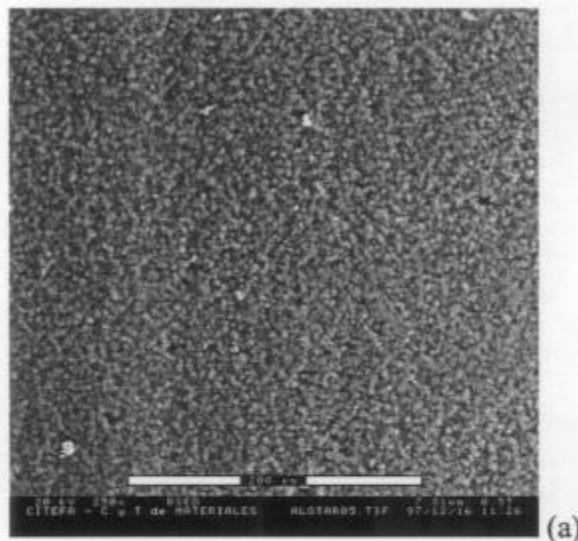


Fig. 2.2 (a): Micrografía tomada con microscopio electrónico de barrido (MEB) “ambiental” de la superficie de un blanco de alúmina sin exponer a la radiación láser.

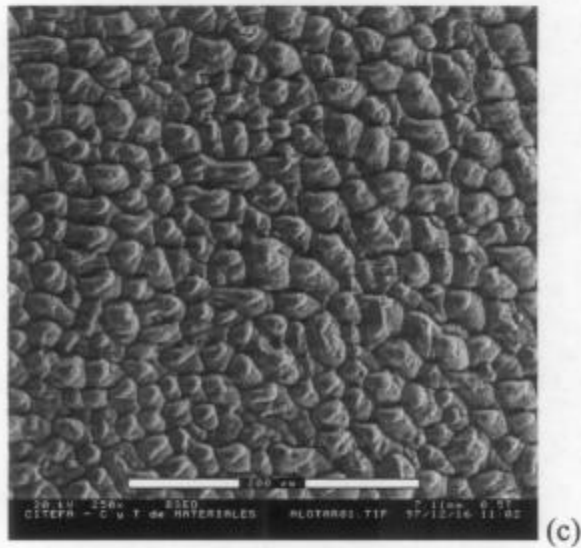
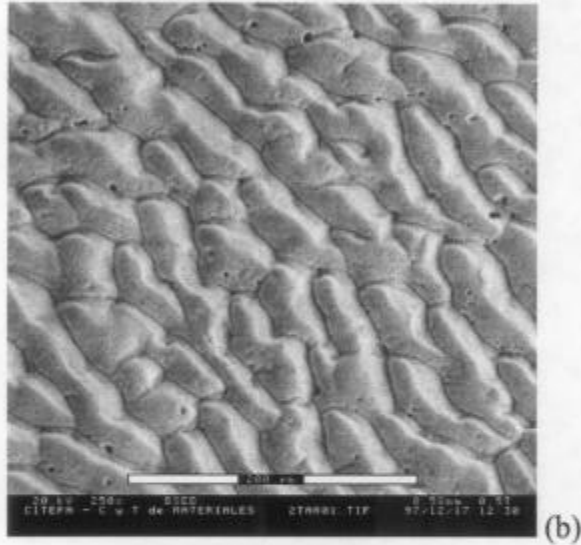


Fig. 2.2: (b) Imagen de MEB de la superficie luego de 6000 pulsos de láser de 2 J/cm^2 . (c) Idem a (b) con una fluencia de $6,7 \text{ J/cm}^2$.

En la figura 2.3 se presenta una imagen de microscopía electrónica de un blanco de YBCO, luego de 4800 pulsos de láser con una energía de $1,7 \text{ J/cm}^2$. Puede observarse la formación de las ondas, que como ya se mencionó, se producen para bajas densidades de energía.

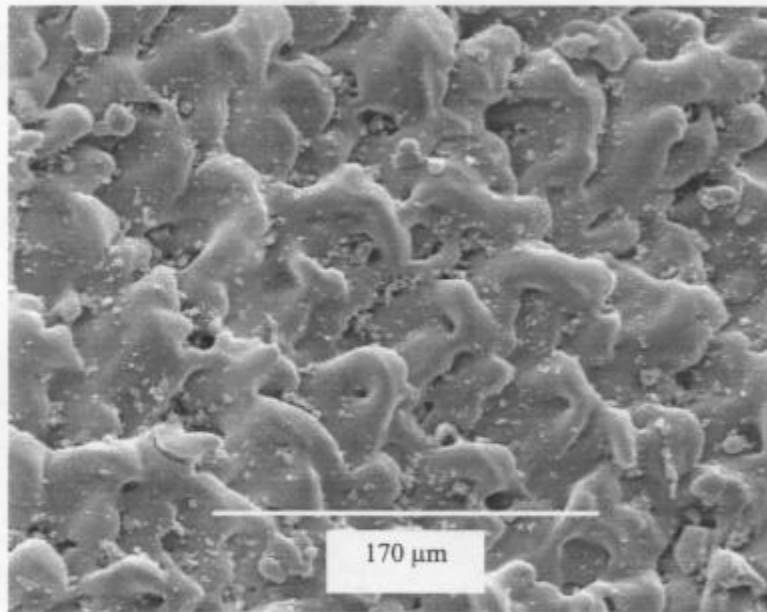


Fig. 2.3: Imagen de MEB de un blanco de YBCO luego de 4800 pulsos de láser con una densidad de energía de $1,7 \text{ J/cm}^2$,

Una de las desventajas de la DLP es que se depositan partículas sobre la superficie de la película. El origen de este problema se encuentra en el fenómeno denominado “salpicado”, producido en principio por tres mecanismos reconocidos. Para un dado material, el salpicado puede proceder de uno o de una combinación de estos mecanismos.

- *Ebullición subsuperficial*: este mecanismo a veces es referido como “verdadero salpicado”. El mismo se produce si el tiempo requerido para transferir la energía del láser en calor es menor que el necesario para evaporar la capa superficial del blanco. En estas condiciones, la capa subsuperficial se sobrecalienta antes que la superficie misma haya llegado a la fase vapor. Por este proceso se expelen gotitas del tamaño del micrón que se depositan sobre el sustrato.
- *Expulsión de una capa líquida por la onda de choque de presión*: al contrario que en el caso anterior, en el cual la expulsión de las gotitas líquidas se originan desde adentro del blanco, en este mecanismo, la fuerza proviene desde arriba de la capa líquida debida a la presión de retroceso ejercida por la expansión del plasma. También en este caso se forman gotitas del tamaño del micrón que impactarán sobre el sustrato.
- *Exfoliación*: a diferencia de los procesos anteriores, el material eyectado desde el blanco son partículas sólidas de forma irregular. Para la mayoría de los materiales también se

produce la exfoliación de conos, ya que son frágiles y se rompen por el choque térmico producido por la radiación láser.

2.6. El equipo para la deposición de películas

2.6.1. El láser de excímero.

Los láseres de excímero son un grupo de láseres de gas pulsados que emiten radiación en la región ultravioleta del espectro. Son capaces de producir, con una buena eficiencia, picos de potencia de hasta 10^8 W y potencias medias que exceden los 200 W. La característica en común de este grupo son las especies usadas para generar la radiación : una molécula diatómica que sólo está ligada en estados electrónicos excitados, mientras que en su estado base la ligadura es débil o puramente repulsiva (ver fig. 2.3). A este tipo de molécula se la denomina excímero. El estado excitado del excímero se forma por la reacción química de sus constituyentes, después de que uno de ellos o ambos hayan sido excitados o ionizados por una descarga de alto voltaje. Desde este estado excitado el excímero puede decaer con transiciones radiativas a su estado base, y de esta manera se obtienen nuevamente los elementos disponibles para reiniciar el ciclo.

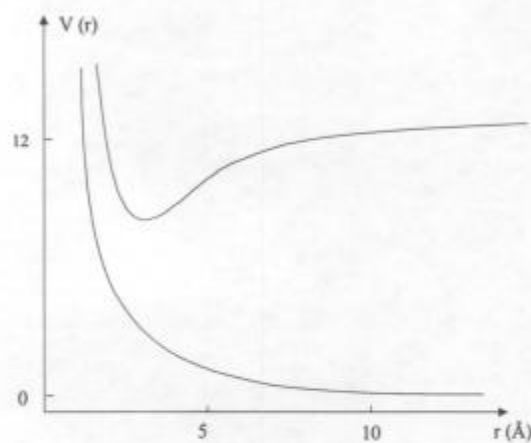


Fig. 2.3: Curvas de potencial simplificadas para el excímero ArF^* . La curva inferior corresponde al estado base, no ligado, de la molécula. La curva superior corresponde al estado excitado (ligado).

A pesar de que el término excímero fue originalmente usado para moléculas diatómicas homonucleares únicamente, por ejemplo : Ar_2^* o Kr_2^* (donde el asterisco significa que la molécula sólo existe en estado excitado), su uso se extendió a otros tipos de moléculas heteronucleares y también a moléculas poliatómicas.

Los láseres de excímero comerciales usan moléculas del tipo heteronucleares. En la tabla 2.2 se listan las más comunes y la longitud de onda de trabajo.

Excímero	Longitud de onda (nm)
ArF^*	193
KrF^*	248
KrCl^*	222
XeF^*	351
XeCl^*	308

Tabla 2.2: Láseres de excímero y sus longitudes de onda de trabajo

En este trabajo se usó un láser de excímero XeCl^* , marca Lambda Physik, modelo LPX 200. La duración del pulso es del orden de los 20 ns. Opera con una mezcla de gases: HCl, Xe y Ne. La presencia del Ne es esencial para la estabilización de la descarga, actúa como tercer cuerpo en la reacción, y comparte la energía en exceso de la misma. La presión de trabajo de los gases es de $3 \cdot 10^5$ Pa, la máxima energía es de 300 mJ y el área de salida del haz es de aproximadamente 2 cm^2 .

2.6.2. El sistema óptico.

Para focalizar el haz del láser se usa una lente doble menisco (con una distancia focal de 90 cm) de cuarzo. Variando la posición de esta lente podemos variar el área de impacto del haz sobre el blanco y de esta forma es posible modificar la densidad de energía aplicada sobre el blanco. Se midió el área de impacto del láser sobre el blanco, haciendo pruebas sobre silicio amorfizado. Se determinó que para una energía de 125 mJ

corresponde una fluencia de $1,7 \text{ J/cm}^2$, con el sistema óptico utilizado en este trabajo.

Para dirigir la trayectoria del haz dentro de la cámara de deposición se utiliza un espejo con capa dieléctrica en su superficie. Este espejo está montado sobre un sistema que permite hacerlo oscilar, efectuando un barrido del haz sobre la superficie del blanco (ver fig. 2.4).

El haz del láser ingresa a la cámara de deposición por una ventana de cuarzo, la cual tiene baja absorción en el rango de la luz ultravioleta.

2.6.3. La cámara para la deposición de películas.

La cámara posee varias tapas de acceso. Las más importantes son las tapas para acceso al sustrato y la de acceso al blanco (fig. 2.4). En la tapa para acceder al sustrato van montados el horno con el portamuestras y dos válvulas para el ingreso de gases: argón y oxígeno. Dentro del portamuestras se encuentra una termocupla que hace contacto en la cara opuesta del sustrato.

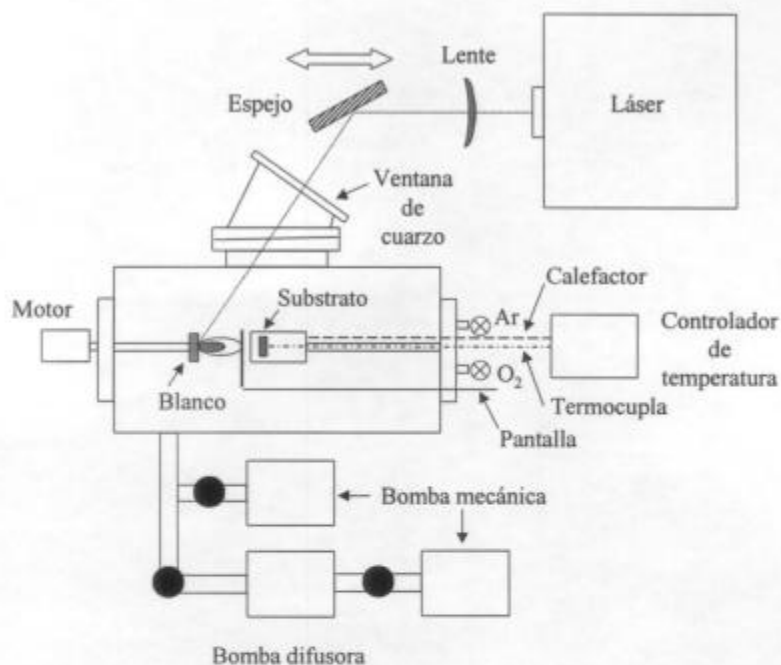


Fig. 2.4: Esquema del sistema para deposición de películas usado en este trabajo.

La temperatura del horno se controla con un equipo marca Dhacel, con control proporcional, integral derivativo (PID). El horno se puede desplazar y girar para poder encontrar la mejor ubicación, ya que el sustrato debe enfrentarse al blanco para optimizar la deposición. Además, lleva una tapa que puede ser abierta desde el exterior, que se utiliza como pantalla protectora para controlar el momento en que se desea iniciar el crecimiento de la película. En una de las tapas se encuentra un motor que permite rotar el portablancos.

El equipo de vacío consta de una bomba mecánica y una difusora con trampa refrigerada por agua. La medición de la presión en la cámara se hace con un detector Pirani y un Penning.

2.7. Preparación de las películas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

A continuación se describe el protocolo seguido para la preparación de las películas de YBCO. Previo a la ablación del blanco, este debe ser pulido, para desgastar las capas superficiales que fueron expuestas a la radiación en deposiciones previas y para borrar las irregularidades superficiales propias de la ablación láser. Seguidamente, se montan el sustrato y el blanco en sus respectivas posiciones y se hace vacío en la cámara hasta una presión de 10^{-2} Pa. Luego se realizan varios “lavados” con argón (ingreso y evacuación de argón, repetidamente). Esta primera secuencia de vacío se hace a temperatura ambiente, luego de esta se inician los ciclos de temperatura y presión para la deposición, ver figura 2.5.

En la primera etapa se calienta el sustrato hasta la temperatura de deposición, 750°C , en unos 40 minutos. Esto se hace con una presión de argón en la cámara del orden de 10^3 Pa, con el fin de evitar que se depositen contaminantes sobre la superficie del sustrato por el aumento de temperatura del horno.

En la segunda etapa se evacua el argón y se introduce la presión nominal de oxígeno para la deposición. Se realiza ablación láser sobre el blanco para efectuar una segunda limpieza superficial durante aproximadamente cinco minutos.

Una vez configurados los parámetros del láser (se usó en todas las películas, una frecuencia de repetición de 4 Hz y una energía constante igual a 125 mJ), se abre la

pantalla de protección por el tiempo previsto de exposición.

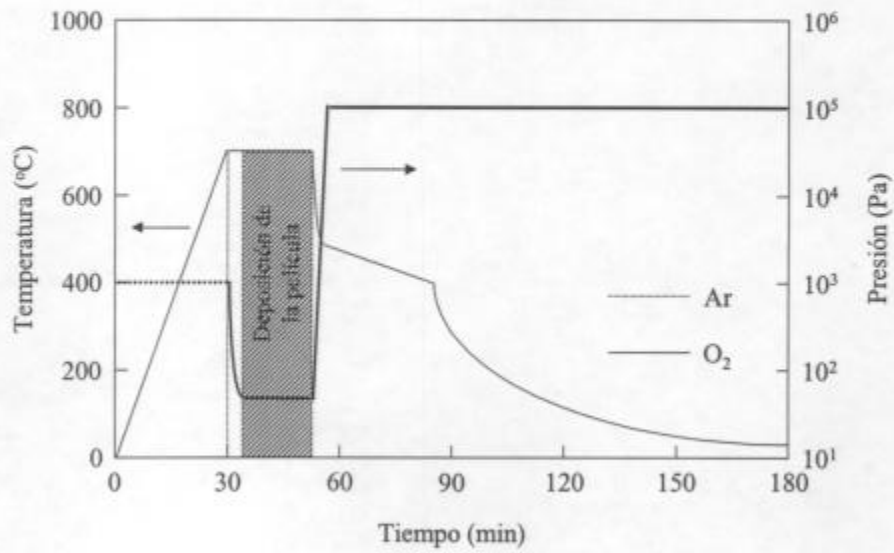


Fig. 2.5 : Ciclos de temperatura y presión durante la preparación de una película.

En la tercera etapa, se ingresa oxígeno hasta presión atmosférica y se desciende rápidamente la temperatura hasta 550°C en unos 4 minutos. Luego, se realiza un descenso lento de la temperatura hasta 430°C, para posibilitar la difusión de oxígeno durante la transición tetragonal - ortorrómbica del YBCO. En la cuarta etapa se deja enfriar el horno con su propia inercia.

Capítulo III. EQUIPAMIENTO UTILIZADO PARA LA CARACTERIZACION DE LAS PELICULAS.

3.1. Caracterización estructural por rayos X.

Para la caracterización estructural por rayos X se empleó un difractómetro Rigaku Serie D/max-A, B y C con goniómetros horizontal y vertical y “soler slits” para trabajar bajo geometría de Bragg-Brentano y de ángulo rasante. Se usó ánodo de cobre, con una tensión de 40 kV y una corriente de 30 mA.

3.1.1. Geometría de Bragg-Brentano.

Para la caracterización estructural de las películas, se usó la configuración típica, denominada geometría de Bragg-Brentano (BB) (ver figura 3.1).

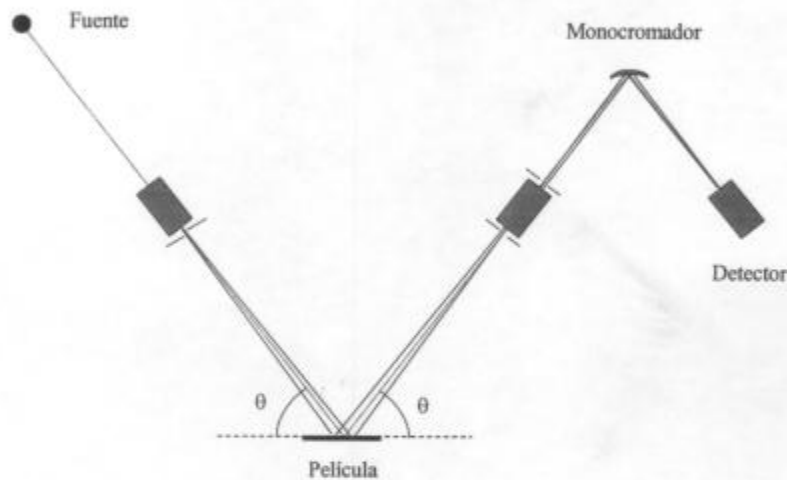


Fig. 3.1 : Geometría de Bragg-Brentano.

Si bien esta configuración es usual para muestras policristalinas también es posible usarla en películas delgadas. Una de las limitaciones es el espesor de la película a estudiar.

El mínimo espesor que puede ser analizado depende de la absorción del material, pero también se debe considerar la influencia de la textura del mismo. Las películas altamente texturadas concentran toda la intensidad difractada en unos pocos picos, que pueden ser muy intensos aún para películas de muy poco espesor.

De los difractogramas de BB, se puede obtener parte de la información relativa a la textura de la películas, ya que este tipo de geometría da condición de difracción sólo a los granos cuyos planos atómicos (en la condición de Bragg) sean paralelos a la superficie de la muestra, ver figura 3.1.

Por lo tanto es posible obtener de los espectros BB una imagen cualitativa de la textura, que es suficiente para estimar el grado de epitaxialidad de la película [25].

Ya que se espera un crecimiento epitaxial del YBCO sobre los diferentes sustratos, con el eje c de la estructura aproximadamente perpendicular a la superficie del sustrato, se debe observar un espectro de difracción donde aparezcan picos de la serie (001).

3.1.2. Barrido θ - ω .

Este barrido se hace también en la configuración de BB, pero se hace mover solamente la muestra (ángulo ω), con el detector fijo en la posición 2θ , donde θ indica el ángulo de Bragg de un determinado pico de difracción. La información que ofrece este tipo de medición es la dispersión de orientaciones de los ejes c de los granos que componen la película. Se determina este valor por el ancho total a altura mitad del pico obtenido.

3.2. Medición de susceptibilidad magnética.

La medición de la susceptibilidad magnética compleja (ac) es, junto a la de resistividad, la técnica de caracterización de superconductores usada con mayor frecuencia.

Para medir la susceptibilidad magnética ac , se utilizó, el método de autoinductancia

[26]. Este método tiene la ventaja de permitir una caracterización no destructiva de la película, ya que en otros métodos es necesario fijar la película al susceptómetro usando pegamento o grasa, para conseguir una buena relación señal ruido.

El método de autoinductancia compara dos bobinas planas en una configuración tipo puente, denominado puente de Harsthorn (fig. 3.2). El puente consta de dos bobinas y dos resistencias. Sobre una de las bobinas se coloca la muestra y sobre ésta el termoresistor para sensar la temperatura. Por debajo de la temperatura de transición la película modifica la autoinductancia de la bobina produciéndose un desbalance del puente. En efecto, las corrientes de apantallamiento del campo magnético de la película superconductor crean un flujo magnético a través de la bobina opuesto a su campo propio.

El dispositivo experimental utilizado consta de un tubo de acero inoxidable, en uno de cuyos extremos se encuentra el puente y en el otro un conector para la entrada y salida de señales. El extremo con el susceptómetro se introduce dentro de un termo con nitrógeno líquido.

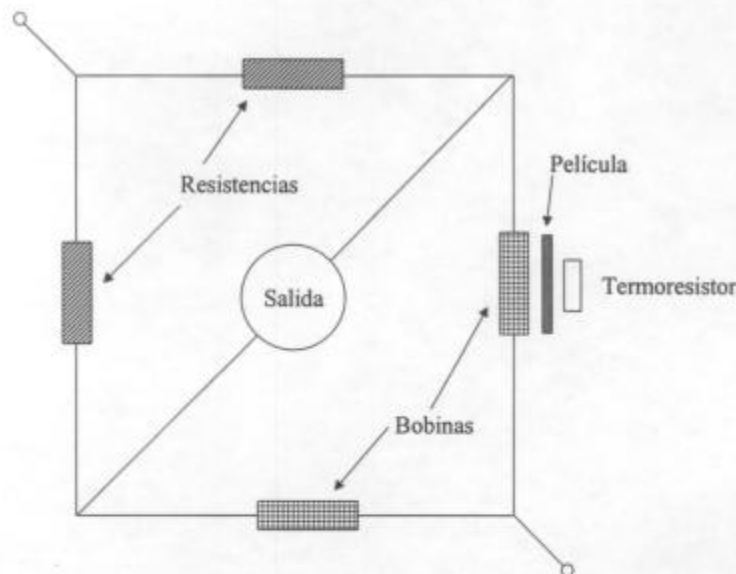


Fig. 3.2: Esquema del puente utilizado para medir susceptibilidad magnética ac.

El puente se alimenta con un generador de señales, que da también una señal de referencia al amplificador sintonizado en frecuencia (marca Keithley, modelo Autolock 840), el cual se usa para medir las tensiones en la salida del puente.

La señal de desbalance puede ser descompuesta en dos componentes: una en fase y

otra en cuadratura con respecto a la señal de excitación del puente. Estas tensiones son proporcionales a las componentes real e imaginaria de la susceptibilidad magnética ac:

$$\chi = \chi' + i \chi''$$

La componente en fase de la tensión es proporcional a χ'' , mientras que la componente en cuadratura es proporcional a χ' [27].

La componente χ' , llamada componente magnética o inductiva, da cuenta de la capacidad de apantallamiento del campo externo: es nula en ausencia de corrientes de apantallamiento, máxima cuando estas lo son. La componente χ'' , llamada componente disipativa o resistiva, corresponde a la disipación de energía que provocan dichas corrientes.

3.3. Medición de resistencia eléctrica en función de la temperatura.

Se utilizaron dos tipos de equipamiento para realizar las mediciones de resistencia vs. temperatura. El primero de ellos es un equipo montado sobre una varilla que se sumerge paulatinamente en un termo de nitrógeno líquido. Este equipo permite hacer barridos en temperatura desde 300 K hasta 77 K. El segundo equipo es un criogenerador de ciclo cerrado de helio que permite barrer en temperatura desde 300 K hasta 15 K.

3.3.1. La técnica de medición a cuatro terminales.

La técnica de medición a cuatro terminales, también llamada de cuatro puntas, es adecuada cuando se quieren medir resistencias relativamente bajas, ya que permite eliminar la resistencia de los cables de medición. Esta técnica consiste en inyectar corriente por dos terminales y medir la caída de tensión por los otros dos (figura 3.3).

Para eliminar potenciales termoeléctricos entre los contactos de tensión se sigue el siguiente procedimiento: primero se mide la diferencia de potenciales entre contactos 1 y 2: $V^+ = \varphi_2^+ - \varphi_1^+$, con la corriente circulando en un sentido (I^+), y luego se mide la diferencia de potenciales: $V^- = \varphi_2^- - \varphi_1^-$, con la corriente circulando en sentido opuesto (I^-). La

resistencia de la muestra (R_m) se calcula con la siguiente fórmula:

$$R_m = \frac{V^+ - V^-}{2 \cdot I_{dc}}, \text{ donde } I_{dc} = |I^+| = |I^-|.$$

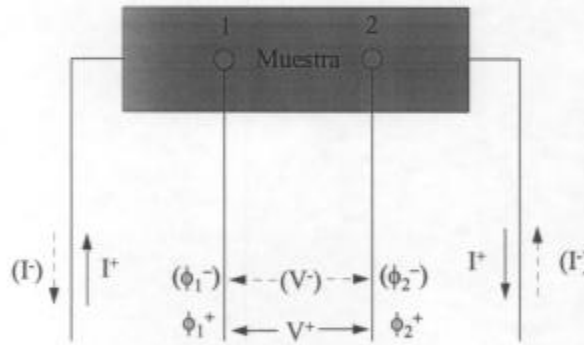


Fig. 3.3 : Esquema de conexionado a cuatro terminales.

De esta forma cualquier voltaje de origen térmico creado en el sistema en equilibrio térmico, se cancelará. Es claro que la consideración de equilibrio térmico constituye una aproximación para la generalidad de los métodos de medición. En este trabajo se usaron velocidades de enfriamiento y de calentamiento del orden de 0,3 K/min. Además este procedimiento permite sustraer una eventual tensión no nula, a corriente cero en el sistema de medición.

3.4. Medición de las corrientes críticas.

La densidad de corriente crítica puede ser medida directamente por la medición de resistencia eléctrica a cuatro terminales. Se aumenta la corriente hasta que se detecta un voltaje entre los terminales de tensión, siempre a temperaturas fijas por debajo de la temperatura crítica. Para ello se utilizó un controlador de temperatura que puede establecer una temperatura fija dentro de una variación de 0,1 K.

3.4.1. Preparación de las muestras.

Para medir la densidad de corriente crítica de las películas se debe tener una medida del área del material por donde circula la corriente. Con el fin de conseguir esto, las muestras fueron preparadas usando la técnica de fotolitografía, más un ataque químico adecuado.

La fotolitografía es el proceso de transferir un diseño desde una máscara a una delgada capa de material fotosensible (fotorresina), que previamente fue depositado sobre la película de YBCO. Este proceso se completa con un ataque químico que remueve selectivamente las zonas del material no cubiertas por la fotorresina [28].

El desarrollo del proceso comienza con el depósito de la fotorresina sobre la película de YBCO. Seguidamente se hace un secado de la misma a temperaturas que oscilan entre 80°C y 100°C , para evaporar los solventes y mejorar la adhesión de la resina. En la siguiente etapa se expone la muestra a luz ultravioleta ($\lambda = 0,2$ a $0,4 \mu\text{m}$), esto se hace a través de la máscara que posee el diseño que se quiere transferir, ver figura 3.4.

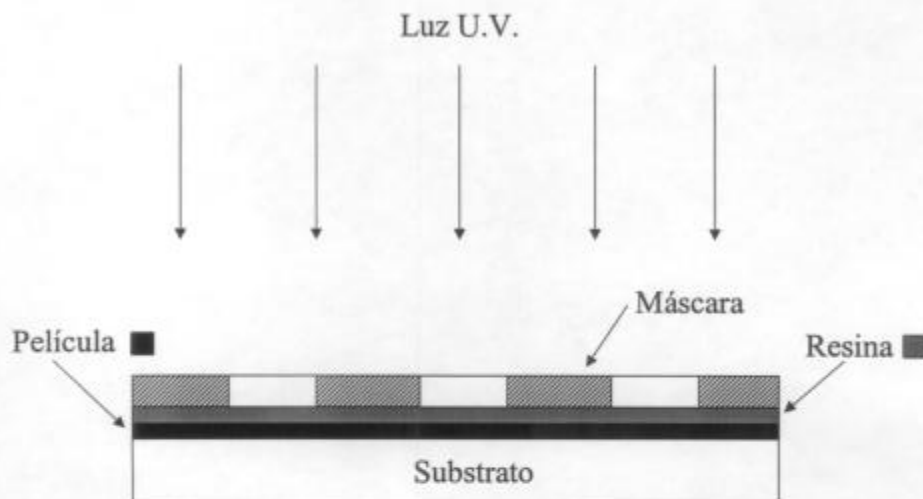


Fig. 3.4: Exposición de la fotorresina a la luz ultravioleta.

La fotorresina antes de ser expuesta a la luz es insoluble a la solución reveladora. Luego de la exposición, su estructura química se modifica volviéndose soluble. Por lo tanto

en la etapa siguiente, el revelado, las zonas expuestas a la luz se disuelven en la solución preparada a tal efecto. Se termina este proceso con un secado a temperaturas del orden de 70°C.

En el proceso siguiente se remueve las zonas de YBCO no protegidas por la resina. Para ello se realiza un ataque químico con una solución de EDTA saturada en agua a unos 60°C. Se controla el avance del ataque cada diez segundos, puesto que es rápido, en menos de sesenta segundos se llega a la superficie del sustrato [29].

En la figura 3.5 se muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido del proceso de fotolitografía ya terminado. Se observa la geometría correspondiente a cuatro terminales que se le dio a la película de YBCO.

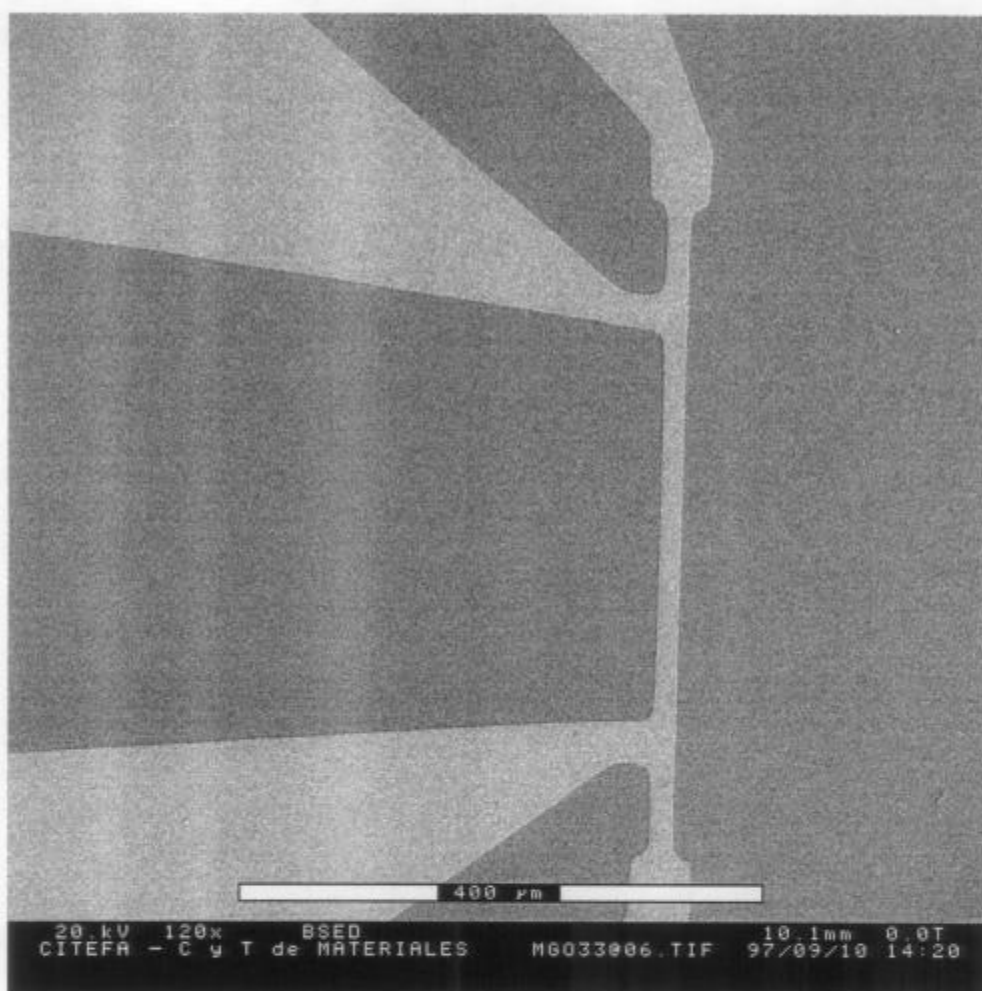


Fig. 3.5: Imagen de microscopía electrónica de barrido de la fotolitografía terminada.

3.5. Medición del espesor de las películas.

Existe una gran variedad de técnicas para medir espesores de películas. Entre ellas, una de las que tiene mayor aceptación, es la técnica de medición por sonda. El instrumento que utiliza esta técnica, llamado perfilómetro, además, puede medir la rugosidad y el acabado superficial de las películas. En este trabajo se usó un perfilómetro marca Tencor, modelo "Alpha Step".

El método de medición usado por este instrumento consiste en una punta (sonda) que se desplaza sobre la superficie de la película, donde el desplazamiento vertical de la misma es convertido en señales eléctricas por un transductor. Esta señal es amplificada y graficada en papel (ver figura 3.6). Debido a que este instrumento tiene una amplia gama de amplificaciones es posible medir desde los 10 nm hasta los 10 μm .

Para medir con este instrumento, es condición necesaria tener bordes netos en la película. Estos bordes se pueden realizar usando fotolitografía seguida de un ataque químico, como se explica en el párrafo 3.4, o enmascarando parte del sustrato durante la deposición.

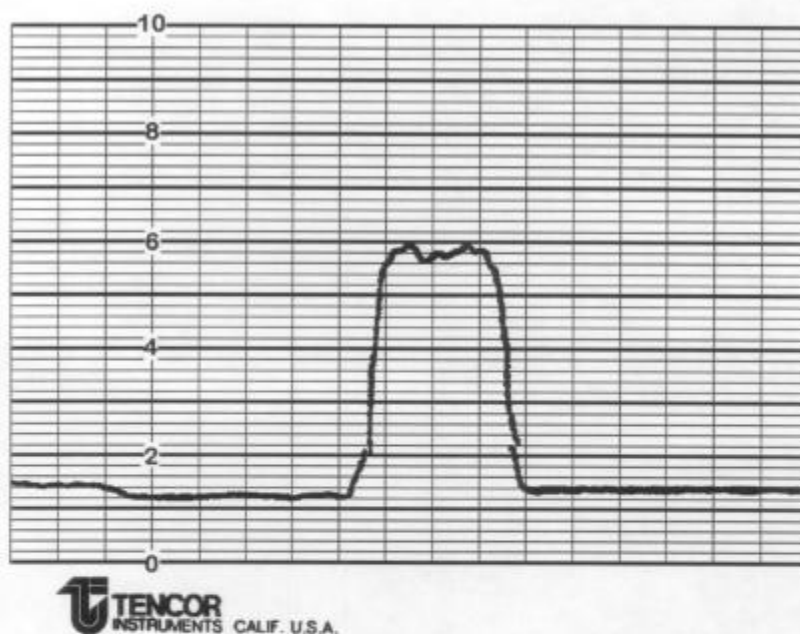


Fig. 3.6: Medición del espesor de la cinta de YBCO sobre la cual se mide la densidad de corriente crítica (el alcance de la escala es de 10 μm).

Capítulo IV. DISCUSION DE RESULTADOS.

4.1. Películas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre sustrato de silicio.

4.1.1. La tasa de deposición.

Si bien el silicio no es un sustrato apto para el crecimiento de películas epitaxiales de YBCO, debido a su $\Delta a/a = 30\%$ respecto del YBCO y a la reactividad con el bario y el cobre, se hicieron ensayos sobre estos sustratos, con el objetivo de estudiar la tasa de deposición.

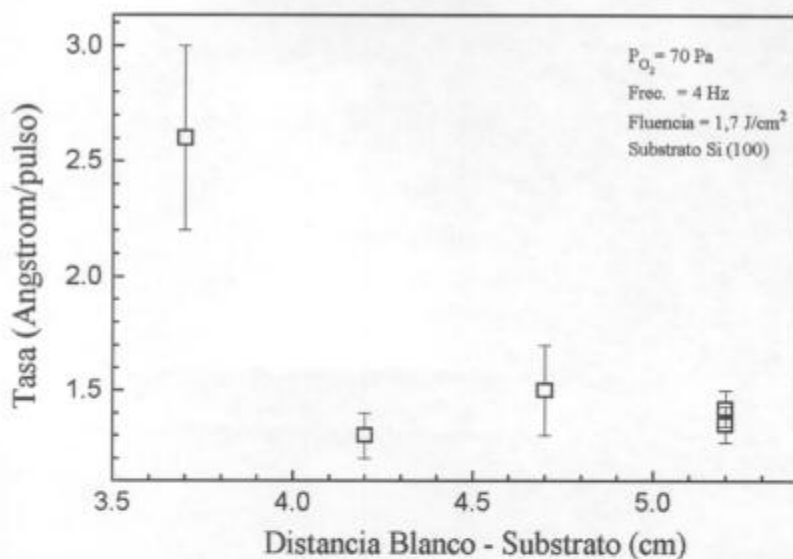


Fig. 4.1: Tasa de deposición en función de la distancia blanco - sustrato.

Los primeros ensayos estuvieron dirigidos a la caracterización de nuestro sistema de deposición. En ese sentido se hicieron crecimientos de películas sobre sustratos de Si orientados (100), a distintas distancias del blanco. Se utilizaron 4800 pulsos de láser, 70 Pa de presión de oxígeno, se varió la distancia blanco - sustrato entre 3,7 y 5,2 cm y se

midieron los espesores de las películas obtenidas. Los resultados de la tasa de deposición vs. distancia blanco - substrato se sintetizan en la figura 4.1. Se observa que sólo a la menor distancia hay una variación apreciable de la tasa de deposición, mientras que a distancias mayores de 4 cm no se observa variación significativa.

4.1.2. Imágenes de microscopía electrónica de barrido.

Entre la gran colección de micrografías de las películas obtenidas con el microscopio electrónico de barrido, se muestran las siguientes imágenes significativas (figuras 4.2, (a) hasta (d)):

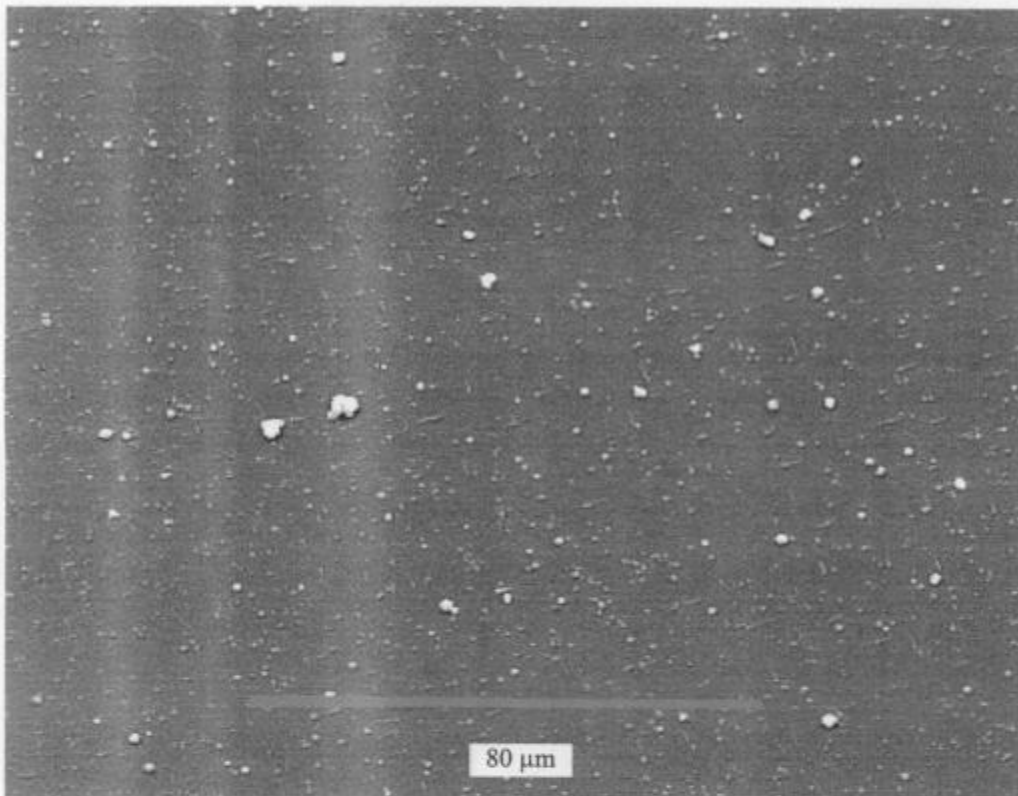


Fig. 4.2 (a): Imagen de MEB de una película crecida a 3,7 cm del blanco.

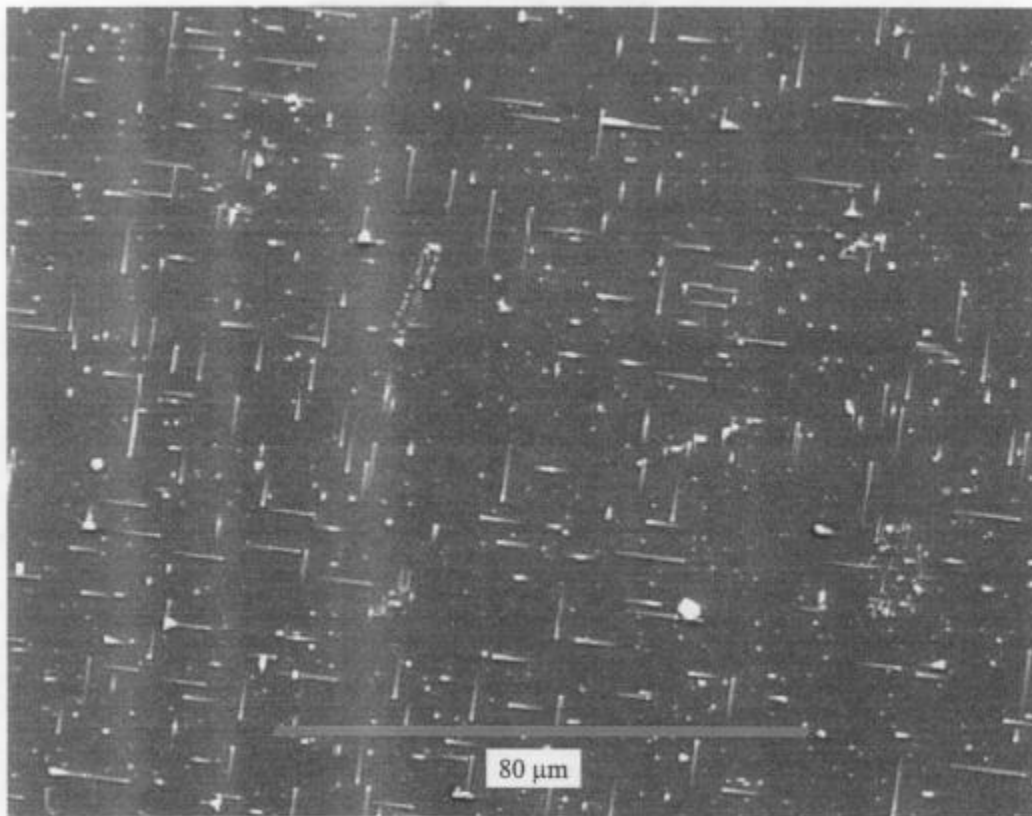


Fig. 4.2 (b): Imagen de MEB de una película crecida a 4,2 cm del blanco.

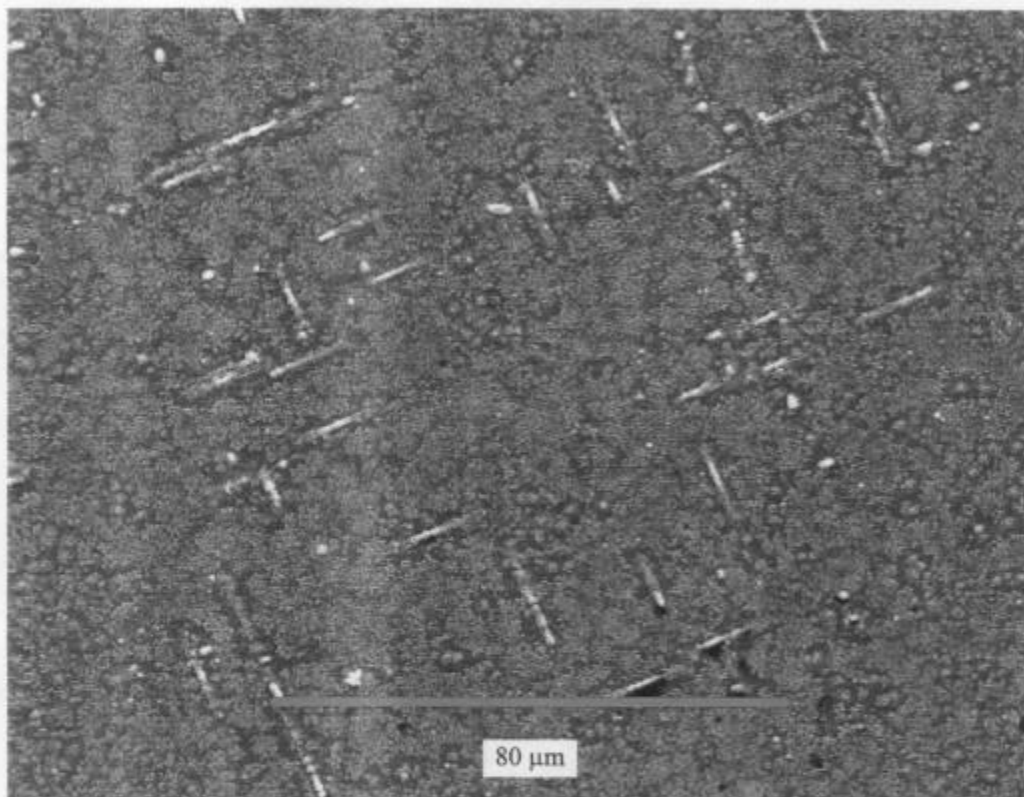


Fig. 4.2 (c): Imagen de MEB de una película crecida a 4,7 cm del blanco.

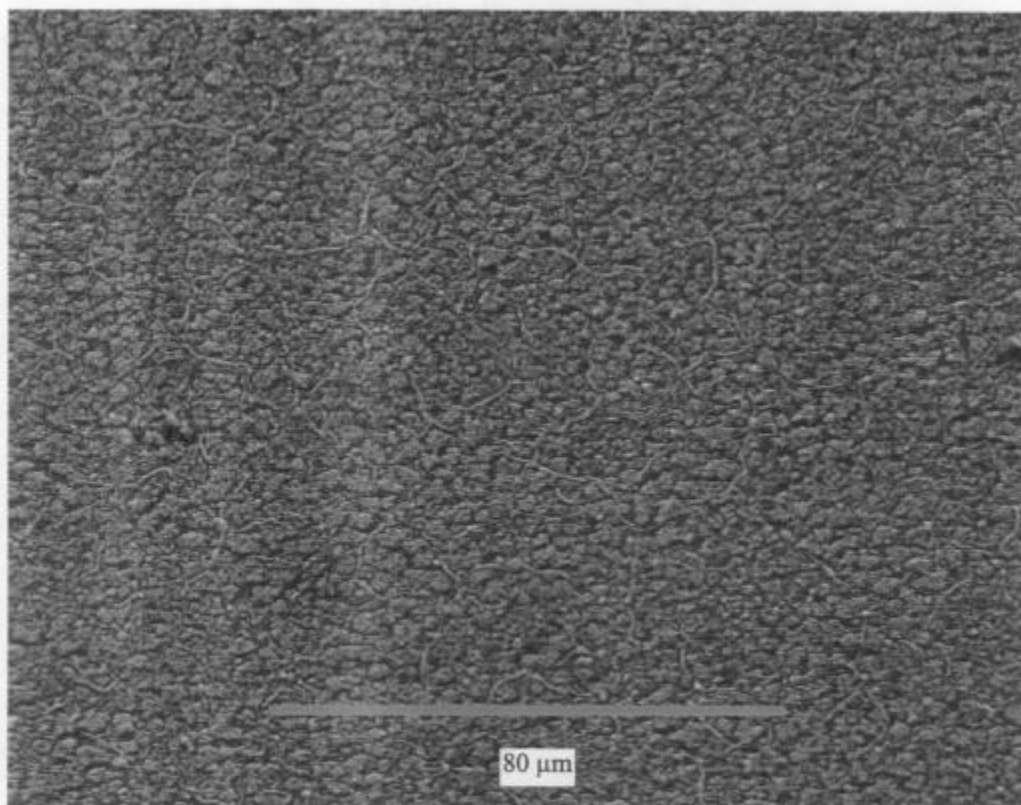


Fig. 4.2 (d): Imagen de MEB de una película crecida a 5,2 cm del blanco.

Con el aumento de la distancia blanco-substrato se observa una mayor definición en la estructura superficial de las películas y una consecuente disminución del particulado [30]. El efecto del cambio de la apariencia puede estar relacionado con un cambio en la movilidad de las especies sobre el substrato y por lo tanto dar origen a un tipo de crecimiento determinado.

Se observan en todas las películas las partículas características producidas por la ablación láser del blanco. Existe una gran variedad de formas y tamaños de partículas, dependiendo de los parámetros usados en el experimento. Se han reportado cambios en la morfología y composición de estas partículas en función de la temperatura del substrato, la presión de oxígeno y la energía del láser [24]. En nuestro caso observamos tres tipos de partículas: fragmentos del blanco, gotitas y crecimientos tipo aguja. Los fragmentos de blanco se observaron a las menores distancias, tienen forma irregular y tamaños del orden de 10 μm . Las gotitas tienen forma esférica y tamaños del orden del micrón. Los crecimientos tipo aguja se observan claramente en la muestra crecida a 4,2 cm del blanco y son ricos en cobre [24].

4.1.3. Imágenes de microscopía de fuerza atómica (MFA).

En la figura 4.3 se observa una micrografía de una muestra crecida con una distancia blanco–substrato de 4,7 cm obtenida con un microscopio de fuerza atómica. Se puede apreciar el hábito típico del YBCO, formando cristales cuadrados de aproximadamente 500 nm de lado [31].



Fig. 4.3: Imagen de MFA de una película crecida a 4,7 cm del blanco.

Se midió la rugosidad de las películas sobre un área de $100 \mu\text{m}^2$. Las rugosidades medidas, se determinaron a partir de la ecuación:

$$R_{\text{VCM}} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (z_n - \bar{z})^2}{(N-1)}}, \text{ con: } \bar{z} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{n=1}^N z_n$$

Para la muestra crecida a 4,2 cm se obtuvo una $R_{\text{VCM}} = 78,8 \text{ nm}$, mientras que para la de 4,7 cm se obtuvo una $R_{\text{VCM}} = 61,9 \text{ nm}$. Se midieron las dimensiones de algunas agujas encontrándose longitudes entre $4 \mu\text{m}$ y $7 \mu\text{m}$ y alturas de hasta 500 nm .

4.2. Películas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre sustratos de MgO .

Se crecieron películas de YBCO sobre sustratos de MgO fijando la distancia blanco - sustrato en 4,5 cm y variando la presión de oxígeno en la cámara durante la deposición, desde 35 Pa hasta 110 Pa. En todos los casos el número de pulsos de láser usado fue de 3840 (16 minutos de exposición a 4 Hz).

4.2.1. Imágenes de microscopía electrónica (ambiental).

Las siguientes imágenes se obtuvieron con el microscopio electrónico de barrido “ambiental” de CITEFA. Este microscopio tiene la ventaja de que no es necesario metalizar las muestras, lo que permite, una vez observadas con el microscopio, seguir efectuando caracterizaciones de las mismas. Se usó un detector de electrones retrodifundidos para todas las imágenes.

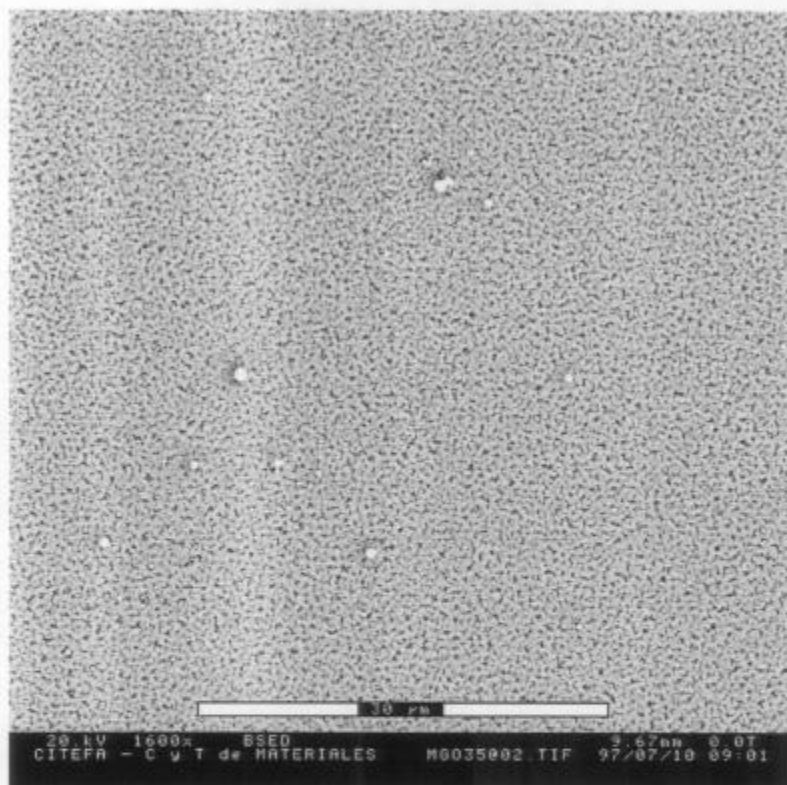


Fig. 4.4 (a): Imagen de MEB de una película crecida con 35 Pa.

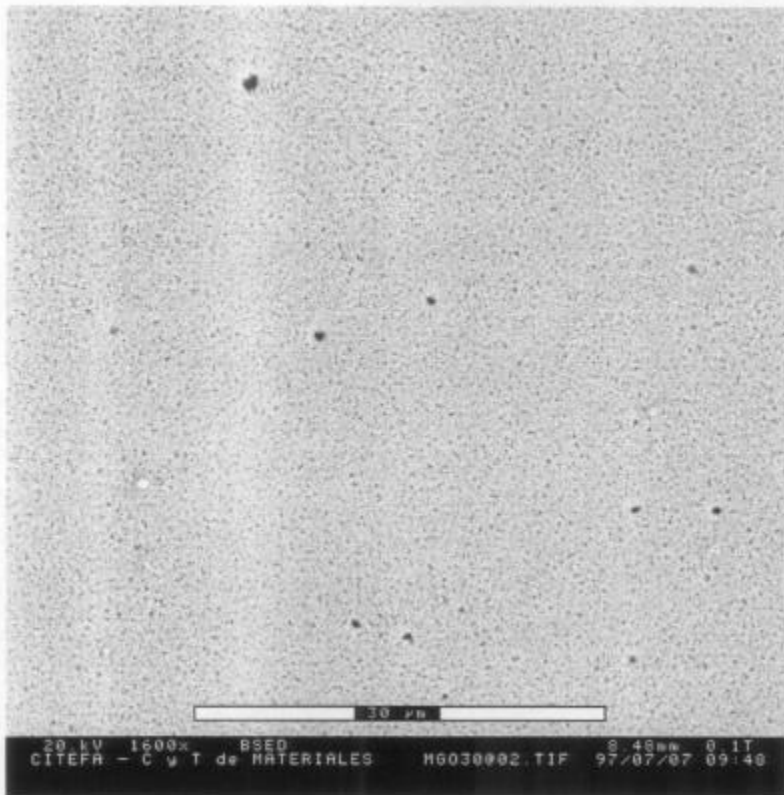


Fig. 4.4(b): Imagen MEB de una película crecida con 50 Pa.



Fig. 4.4(c): Imagen de MEB de una película crecida con 70 Pa.

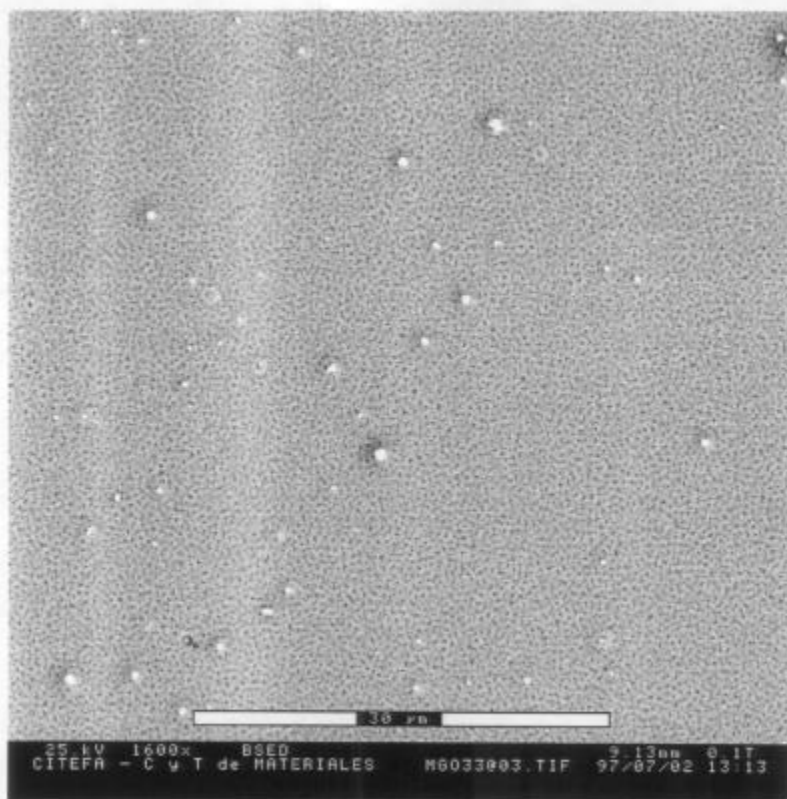


Fig. 4.4(d): Imagen de MEB de una película crecida con 90 Pa.

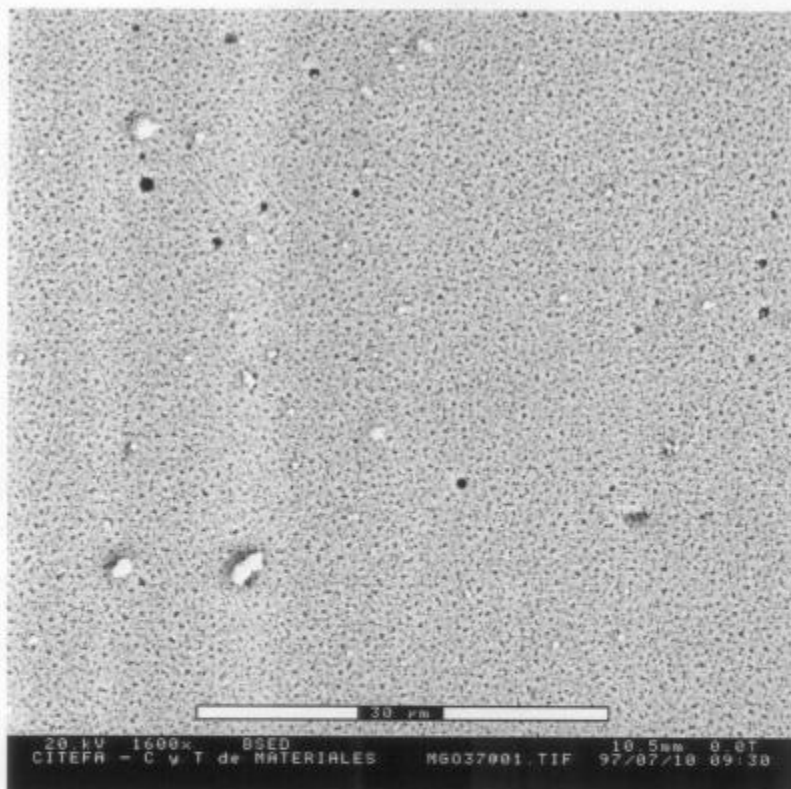


Fig. 4.4(e): Imagen de MEB de una película crecida con 110 Pa.

Observando el número y tipo de las partículas en función de la presión de oxígeno durante la deposición, vemos que hay un mínimo en la densidad superficial (número de partículas por cm^2) para presiones entre 50 Pa y 70 Pa. Se observa también, que para 90 Pa y 110 Pa aumenta el número y tamaño de las mismas. A presiones menores predominan las gotitas, mientras que a las presiones más altas hay partículas de forma irregular y de mayor tamaño (partículas coalescidas).

El aumento de la presión en la cámara aumenta las colisiones entre las especies eyectadas y el gas. Cuando se hace un experimento de deposición por láser pulsado en vacío, virtualmente no hay colisiones entre las especies hasta alcanzar el sustrato, por lo que las partículas encontradas son gotitas líquidas que solidifican cuando son expelidas del blanco. Cuando la presión de gas aumenta, las especies sufren suficientes colisiones que posibilitan la nucleación y el crecimiento de otro tipo de partículas más pequeñas. Debido a que el mecanismo de crecimiento es por difusión, el tiempo de residencia de la partícula en el vapor controla el tamaño de las mismas. Aumentando la presión de gas, aumenta el tiempo de residencia con lo que se obtienen racimos de partículas de mayor tamaño [32].

Se observan también en las imágenes de MEB un entramado que aparece cuando se usan bajas tasas de deposición (entre 4 $\text{\AA}/\text{s}$ y 5 $\text{\AA}/\text{s}$) y sustratos de MgO. Esto se interpreta como una manifestación de la maduración de las islas nucleadas entre los pulsos de láser, por la llegadas instantáneas de los vapores. A bajas tasas de repetición, ocurre mayor maduración, lo que lleva a una menor densidad de islas pero de mayor tamaño [33].

4.2.2. Tasa de deposición.

Se midió la tasa de deposición sobre sustratos de MgO en función de la presión de oxígeno. Los resultados se grafican en la figura 4.5.

Proyer et al. [24] estudiaron la influencia de la presión de oxígeno sobre la tasa de deposición. Midieron ésta para presiones de oxígeno entre 5 Pa y 200 Pa. Las condiciones usadas en sus ensayos fueron las siguientes: $T_s = 740\text{ }^\circ\text{C}$, área de impacto de 2 mm^2 y energía del láser 65 mJ (fluencia igual a $3,25\text{ J}/\text{cm}^2$). Encontraron un máximo en la tasa de deposición para una presión de 100 Pa. Observaron que este máximo está correlacionado

con un cambio en el aspecto visible de la pluma y producido por una focalización de la misma debido al incremento de la presión del gas en la cámara. Para presiones mayores a 100 Pa, la propagación de las especies que forman la pluma, estaría fuertemente inhibida por la presión de gas en la cámara. Es por ello que se observa un decrecimiento en la longitud de la pluma y en la tasa de deposición.

Para nuestras condiciones de ensayo (fluencia = $1,7 \text{ J/cm}^2$ y $T_s = 750 \text{ }^\circ\text{C}$) observamos un máximo en la tasa de deposición para una $P_{\text{oxígeno}} = 70 \text{ Pa}$ (ver figura 4.5).

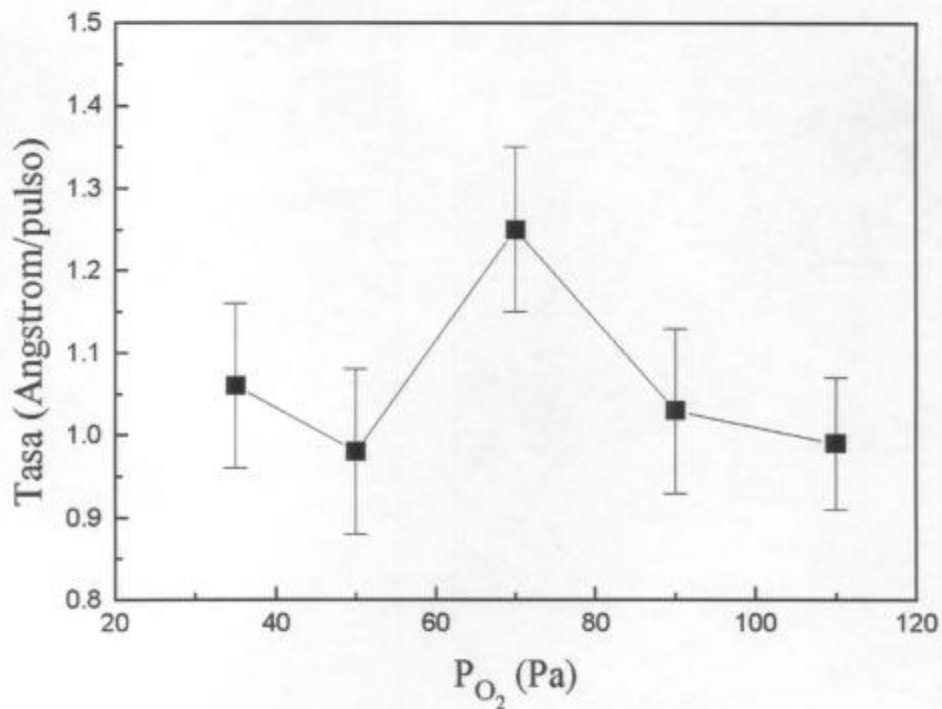


Fig. 4.5: Tasa de deposición en función de la presión de oxígeno. (Las líneas sólo son una guía para el ojo).

4.2.3. Caracterización estructural de las películas.

Se caracterizaron estructuralmente las películas a través de espectros de rayos X en la configuración de Bragg - Brentano, obteniéndose espectros del tipo presentado en la figura 4.6.

Se observan sólo picos de la serie (001), indicando el crecimiento "epitaxiado" de la película sobre el sustrato. En algunas películas se presenta un pequeño pico (103)

característico del crecimiento con el eje *c* en la dirección paralela al plano del sustrato. Se ha establecido que para bajas temperaturas del sustrato se obtienen películas con un alto porcentaje del mismo, mientras que a altas temperaturas se favorece el crecimiento con el eje *c* perpendicular a la superficie del sustrato [34, 35].

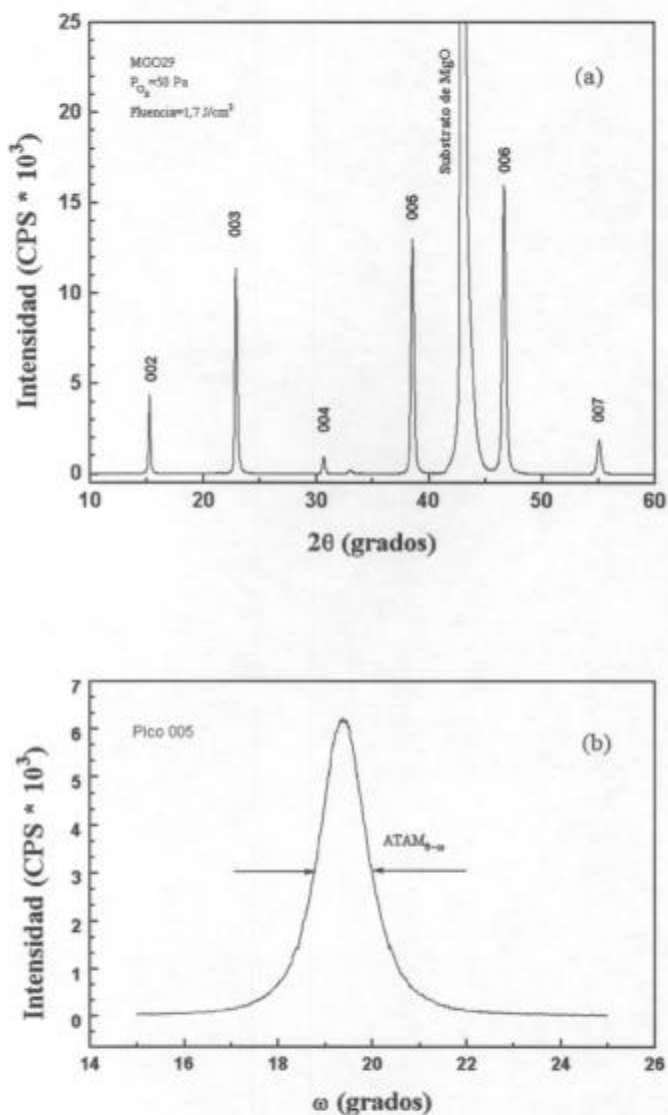


Fig. 4.6: (a) Espectro de rayos X en la configuración de BB. (b) Barrido θ - ω , para el pico (005).

El estudio de la textura en las películas requiere de dos tipos de mediciones, la dispersión de direcciones de ejes *c* respecto a la dirección media, conocida como mosaicidad y la distribución de direcciones del eje *a* sobre la superficie del sustrato,

conocida como textura en el plano.

La mosaicidad puede determinarse a través de los barridos θ - ω para un pico de la serie (00l). Se encontró para el pico (005) dispersiones en el eje c del orden de $0,8^\circ$, medidos como el ancho total a altura mitad (ATAM), (ver figura 4.6 (b)). La textura en el plano (barrido ϕ) requiere de un goniómetro más sofisticado del que se dispone.

Del espectro de la figura 4.6 (a) es posible obtener un valor para el eje c de la celda cristalina ya que el mismo coincide con el espaciado entre planos de la serie (00l). Graficando los senos de los ángulos medidos en función del orden de reflexión se debe obtener una línea recta.

De la ley de Bragg, se tiene que:

$$\text{sen}(\theta_n) = \frac{\lambda}{2 \cdot d} \cdot n$$

donde $d \equiv c$, es el espaciado entre planos; λ , la longitud de onda de los rayos X incidentes y θ_n , es el ángulo de reflexión para la reflexión de orden n.

En la figura 4.7 se grafica $\text{sen}(\theta_n)$ vs. n, para una muestra típica. Se hizo un ajuste lineal por cuadrados mínimos obteniéndose una recta con factor de correlación casi uno.

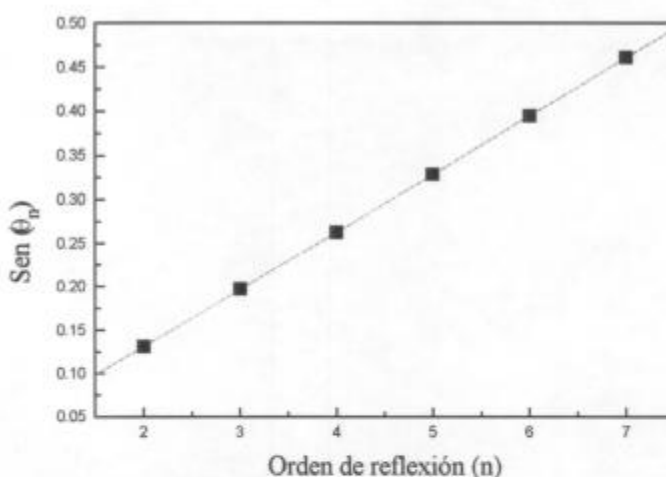


Fig. 4.7: Ajuste por cuadrados mínimos del $\text{sen}(\theta_n)$ para seis ordenes de reflexión de la serie (00l).

Se resumen los valores de ejes c obtenidos para películas crecidas con distintas presiones de oxígeno en la figura 4.8.

Se observa que para valores de presiones crecientes, disminuye el parámetro de celda c. De esto puede inferirse cualitativamente que existe una mayor proporción de

oxígeno en la estructura del YBCO, ya que este parámetro disminuye para mayores contenidos de oxígeno [9].

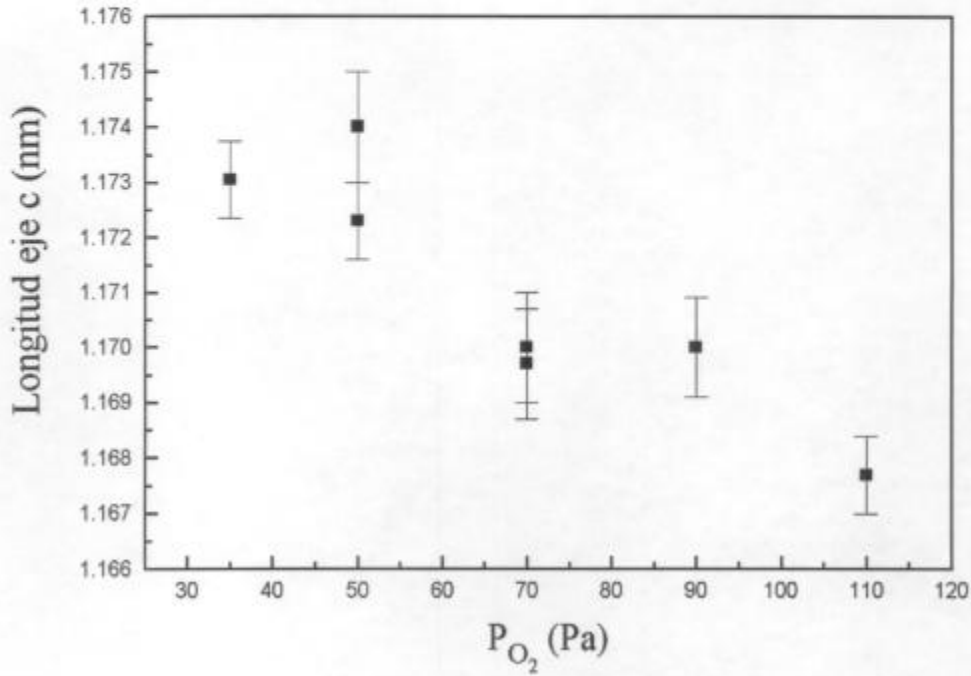


Fig. 4.8: Longitud de eje c determinado por cuadrados mínimos para películas crecidas en distintas presiones de oxígeno.

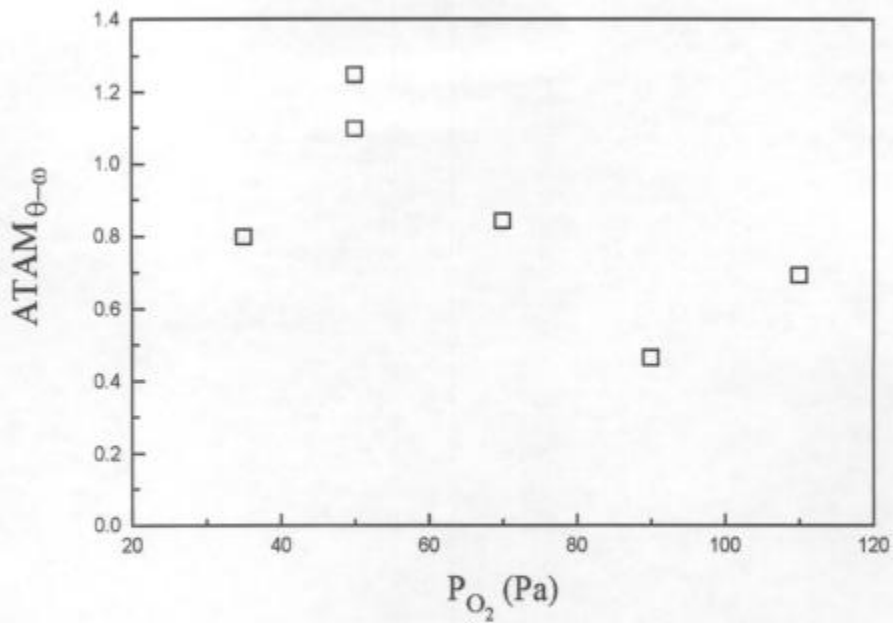


Fig. 4.9: Ancho total a altura mitad de barridos $\theta-\omega$ en función de la presión de oxígeno.

Graficando los anchos totales a altura mitad de los barridos $\theta-\omega$ (fig. 4.9), observamos que el menor valor se obtiene para una presión de 90 Pa. Por lo tanto, los mejores parámetros estructurales obtenidos corresponden a $c = 1,170$ nm, $ATAM_{\theta-\omega} = 0,5^\circ$.

Una justificación para el leve deterioro estructural a presiones de oxígeno de 110 Pa podría deberse a la menor energía cinética con que llegan los iones a la superficie del sustrato, imposibilitando un óptimo crecimiento epitaxial.

4.2.3. Resultados de susceptibilidad magnética ac.

Se midió la susceptibilidad magnética de las películas usando frecuencias de oscilación del campo magnético de 1 kHz. Se representan las mediciones de χ' y χ'' en función de la temperatura en las figuras 4.10 (a) y (b).

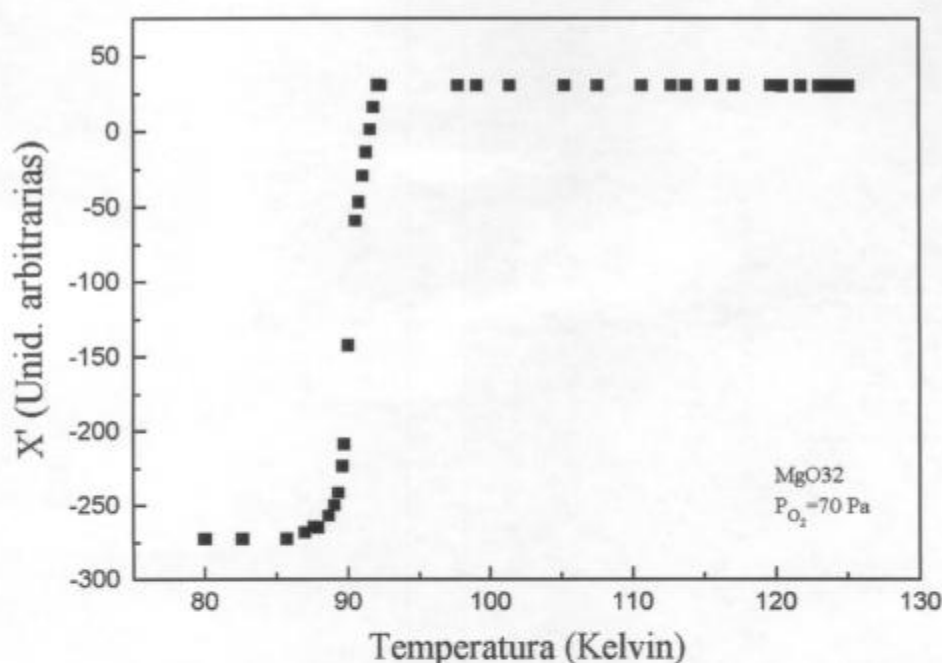


Fig. 4.10 (a): Medición de susceptibilidad magnética ac, componente inductiva.

Los valores de temperatura crítica, obtenidos de la curva de la componente inductiva (χ'), como función de la presión de oxígeno en que se crecieron las películas, se resumen en la figura 4.11.

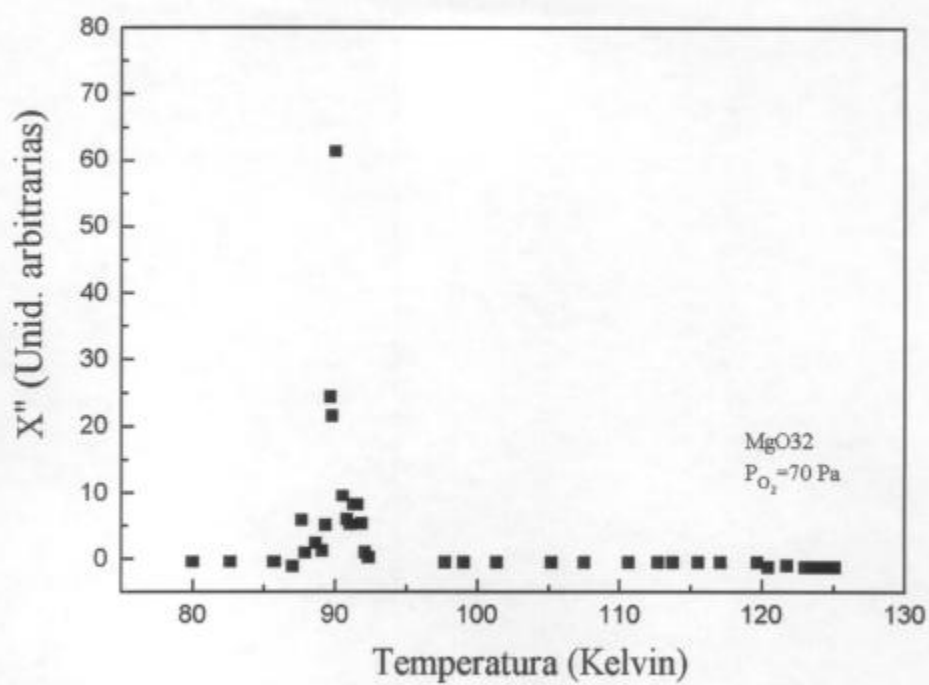


Fig. 4.10 (b): Medición de susceptibilidad magnética ac, componente disipativa.

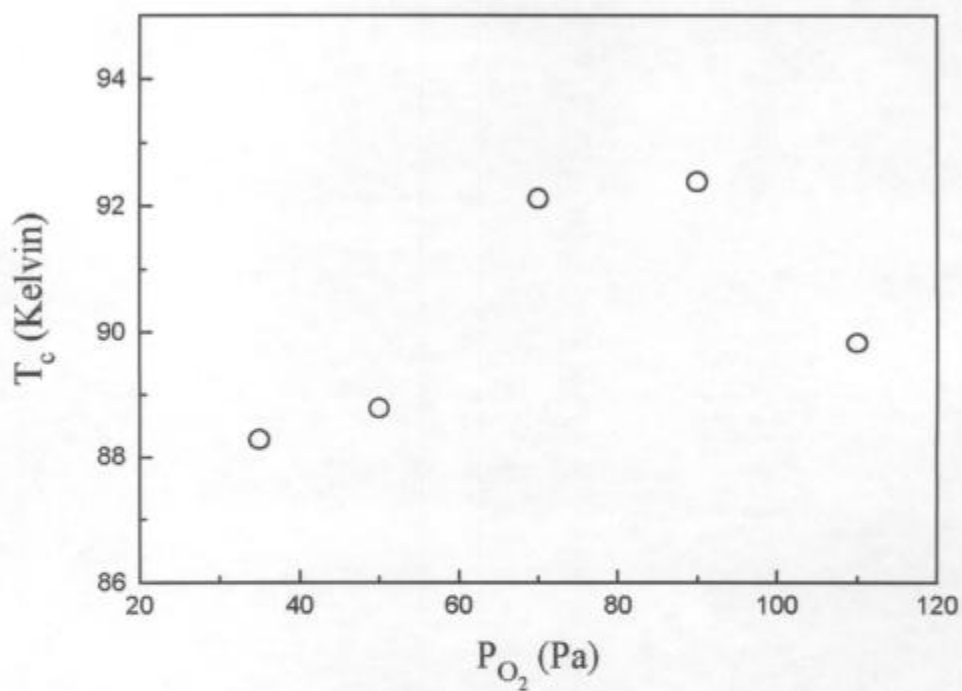


Fig. 4.11: Temperaturas críticas determinadas a partir de χ' en función de la temperatura.

Los valores más altos de temperatura crítica, superiores a 92 K, se obtuvieron para las presiones de 70 Pa y 90 Pa. Estos valores concuerdan con los hallados para las mejores condiciones estructurales: longitud del eje $c \approx 1,170$ nm y los anchos totales a altura mitad de los barridos $\theta-\omega$, entre $0,4^\circ$ y $0,8^\circ$. Las curvas de χ' no muestran evidencias de fases secundarias.

4.2.4. Resultados de mediciones de resistencia en función de la temperatura.

La figuras 4.12 (a) representa medición de resistencia eléctrica en función de la temperatura para una película crecida a 70 Pa. La figura 4.12 (b) corresponde a una ampliación en la zona de la transición superconductor para una muestra crecida a 80 Pa. En este caso la transición no da evidencias importantes de fases secundarias ya que la caída de la resistencia se hace sin escalonamientos.

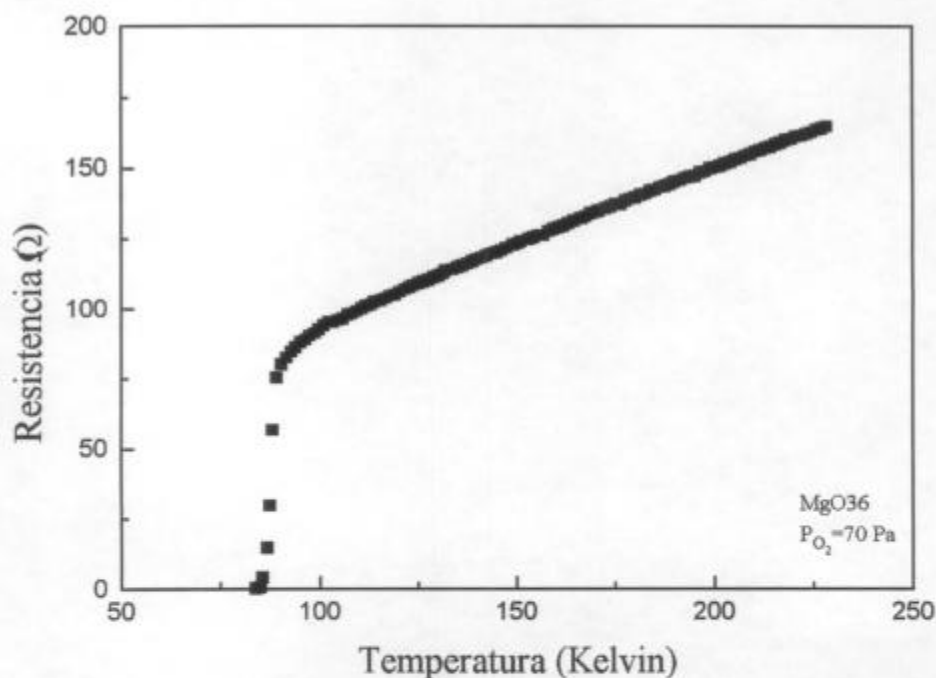


Fig. 4.12 (a): Curva de resistencia vs. temperatura para una película de YBCO crecida en 70 Pa de oxígeno.

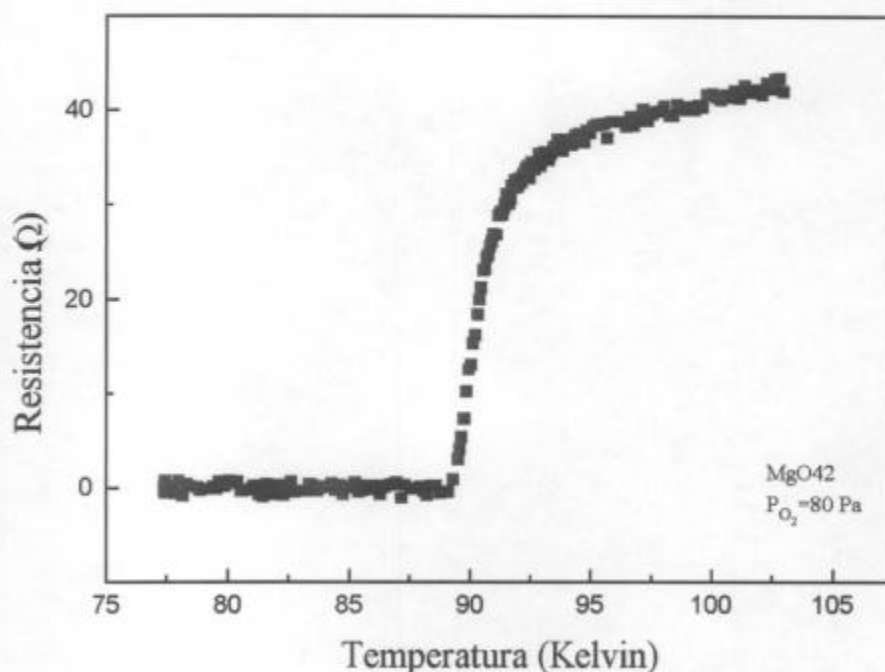


Fig. 4.12 (b): Ampliación de la transición resistiva para una muestra crecida en 80 Pa de oxígeno.

Las temperaturas críticas medidas por resistencia eléctrica graficadas en función de la presión de oxígeno en que fueron crecidas las muestras, dan un aspecto cualitativo similar al observado por susceptibilidad magnética ac (ver fig. 4.13). Se obtuvieron valores próximos a 92,5 K en las muestras crecidas a 70 Pa y 90 Pa de oxígeno.

Se observa en general que los valores obtenidos por susceptibilidad magnética son menores a los obtenidos por resistencia eléctrica. Esto puede ser debido a que en esta última, es suficiente encontrar un camino de percolación (se interpreta a la resistencia como una propiedad unidimensional), mientras que en la primera se deben establecer corrientes de apantallamiento en el contorno de la muestra (se interpreta como una propiedad bidimensional). Esto obliga a que la corriente pase a través de las uniones débiles entre los granos, y que probablemente no constituye necesariamente el camino óptimo.

En la figura 4.14 se grafican los anchos de las transiciones superconductoras en función de la presión de oxígeno. El aspecto es cualitativamente similar al obtenido para los ATAM_{0-∞} (ver figura 4.9).

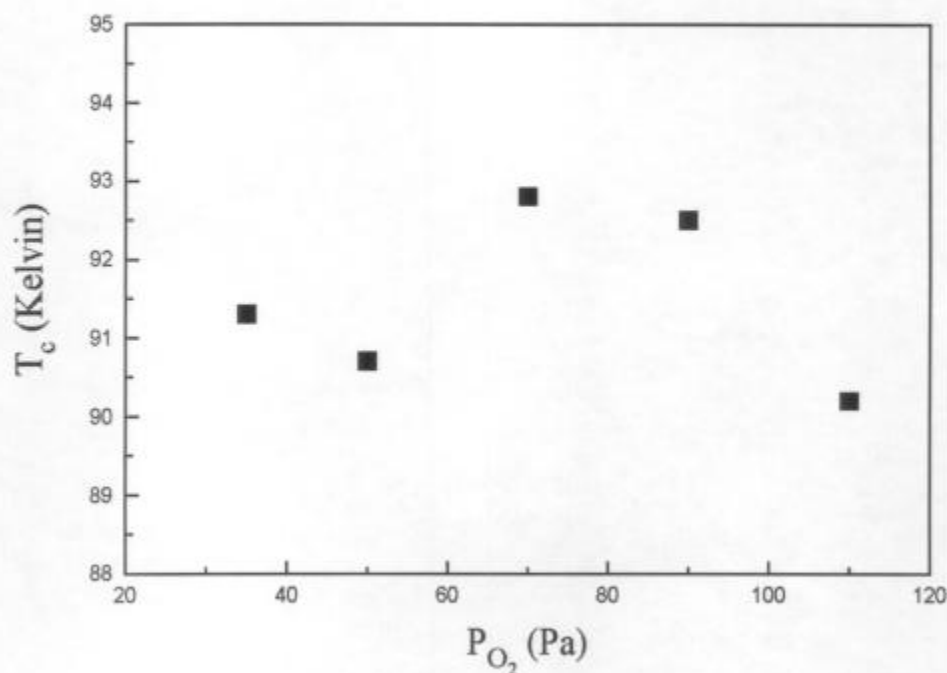


Fig. 4.13: Temperaturas críticas superconductoras medidas a partir de curvas de resistencia eléctrica vs. temperatura como función de la presión de oxígeno usada durante la deposición.

Los anchos de transición así como los anchos de los picos de barridos θ - ω están correlacionados puesto que ambos son parámetros que indican la calidad estructural. Los anchos de transición angostos se corresponden con una baja dispersión en las direcciones del eje c.

La tendencia general de los resultados muestra buenas características estructurales y eléctricas para las presiones intermedias del rango estudiado, es decir entre 70 Pa y 90 Pa.

La muestra correspondiente al extremo inferior de presiones, 35 Pa, merece un análisis en particular, puesto que a pesar de que su parámetro de celda c es alto, lo que denotaría una cierta deficiencia de oxígeno, sus otros parámetros estructurales y eléctricos son buenos. Esto indicaría que la muestra creció con una buena epitaxis y una baja densidad de uniones débiles, posiblemente debido a la alta energía cinética de los iones que intervienen en su formación.

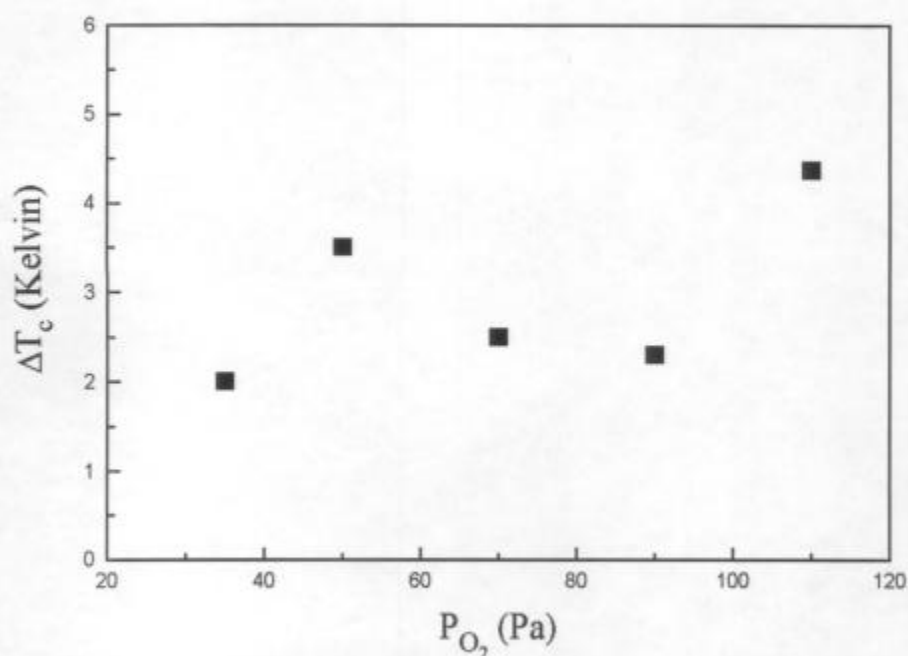


Fig. 4.14: Anchos de la transición superconductoras como función de la presión de oxígeno usada durante la deposición de las películas.

4.2.5. Medición de corrientes críticas.

En lo que sigue se analizarán los resultados de mediciones de corrientes críticas en películas crecidas sobre substrato de MgO. Sin embargo, no se continuará con el análisis de la dependencia de los resultados con la presión de oxígeno puesto que esta serie de muestras sufrió un deterioro apreciable a pesar de los recaudos tomados, ya sea por la humedad ambiente o posiblemente por la limpieza efectuada con acetona. Cabe aclarar que este material es extremadamente sensible al contacto con agua y algunos solventes [36-41].

En la figura 4.15 se muestran curvas típicas de tensión en función de la corriente aplicada para distintas temperaturas por debajo de T_c . El valor de corriente para el cual comienza la disipación de energía ($V \neq 0$), define la corriente crítica a una dada temperatura. Muchas veces no se puede precisar el inicio de esta disipación, debido a las características de la curva, entonces, es necesario adoptar un criterio para definirlo. Es usual adoptar el criterio del campo eléctrico mayor que un cierto valor, que depende de

la sensibilidad del sistema y del ruido. Este valor se obtiene dividiendo la tensión umbral (es decir, la tensión por arriba de la cual se considerará al sistema en régimen disipativo), por la distancia entre los contactos para medirla. En nuestro caso, adoptamos este criterio, usando un valor umbral de campo eléctrico de $3 \mu\text{V}/\text{cm}$.

Observamos en la figura 4.15, que a medida que aumenta la temperatura, el comienzo de la disipación de energía se desplaza a menores corrientes. A medida que aumenta la temperatura, la fuerza necesaria para mover los vórtices disminuye, ya que aumenta su activación térmica (esta ayuda a arrancarlos de sus centros de anclaje, constituidos por los defectos del material), y por lo tanto la corriente necesaria para moverlos es cada vez menor.

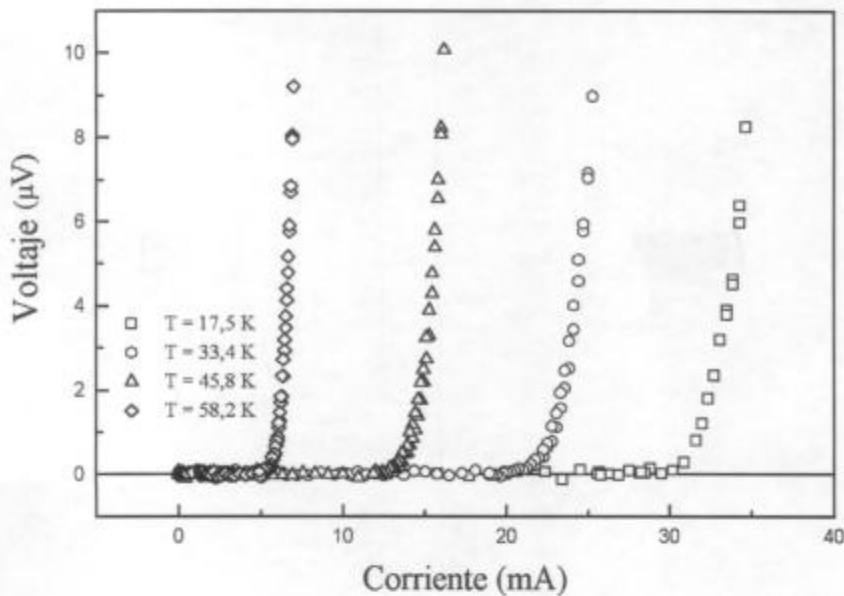


Fig. 4.15: Curvas tensión vs. corriente para distintas temperaturas, sin campo magnético aplicado para la muestra MGO36.

Las curvas tensión vs. corriente pueden ajustarse con funciones del tipo:

$$V \propto (I - I_c)^n$$

donde los parámetros a ajustar son: I_c correspondiente a la corriente crítica y n que es un exponente que depende de la temperatura. Este tipo de relación entre tensión y corriente nos revela que mientras nos encontramos a temperaturas por debajo de la temperatura

crítica, su comportamiento no es óhmico. En la figura 4.16 se grafican los resultados de los ajustes para el exponente n en función de la temperatura. La disminución del mismo hacia altas temperaturas, muestra nuevamente, el efecto térmico sobre los vórtices. A bajas temperaturas estos son “tubos” rígidos, que al comenzar a desplazarse disipan en toda su longitud, lo que resulta en una pendiente alta en la curva I-V. Mientras que, cerca de la T_c , se comportan como “tubos” flexibles, lo que les permite cortarse, o disipar por tramos hasta encontrar otro centro de anclaje [42], dando a la respuesta en tensión una pendiente más baja.

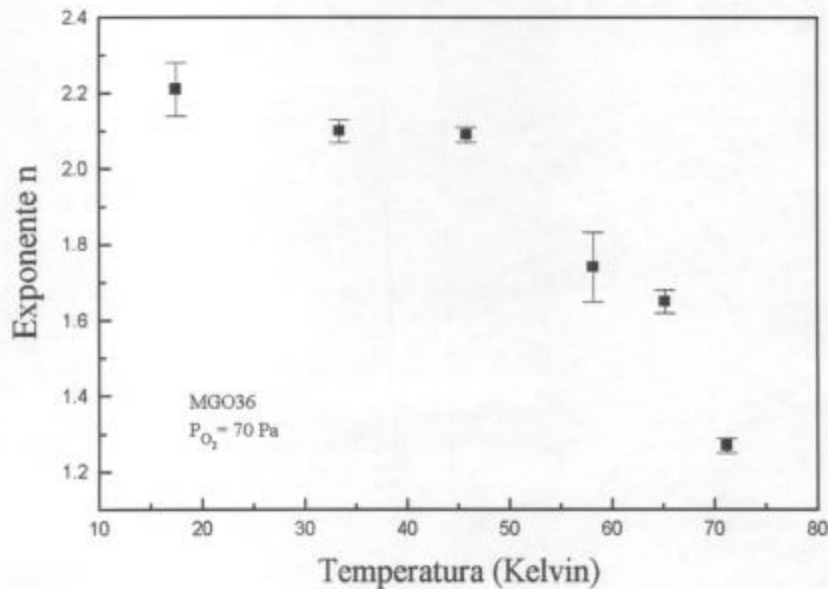


Fig. 4.16: Resultados para el exponente n , obtenidos a partir de los ajustes de las curvas V-I (fig. 4.15).

Para caracterizar al material, es necesario independizarse de la geometría de la muestra, por lo tanto, es mejor trabajar con la densidad de corriente crítica. Esta se calcula simplemente dividiendo la corriente por el área por donde circula la misma. Para determinar esta área, se midió el espesor de las películas con un perfilómetro, mientras que el ancho de la cinta se midió a partir de las imágenes de microscopía electrónica “ambiental”. En base a estos datos, se calcularon las densidades de corrientes críticas, que se grafican en la figura 4.17.

En algunos casos no se observó disipación en las películas hasta el máximo de corriente entregado por el equipo experimental, ya que las densidades de corriente

crítica de las muestras excedían los máximos valores medibles con nuestro sistema. De modo que, en esos casos, sólo se puede asegurar que el valor de corriente crítica es mayor a este máximo valor medible. En la figura 4.17 se marcaron estos valores con una flecha, indicando que la densidad de corriente crítica de esta muestra es mayor, en este caso, a $4,5 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$.

Además, observamos en la figura 4.17 que los valores de densidades de corrientes críticas están en general por debajo de los mejores valores obtenidos para el YBCO. En el gráfico se compara con resultados obtenidos por A. Kühle y C.S. Jacobsen en películas de YBCO, fabricadas por ablación láser [43].

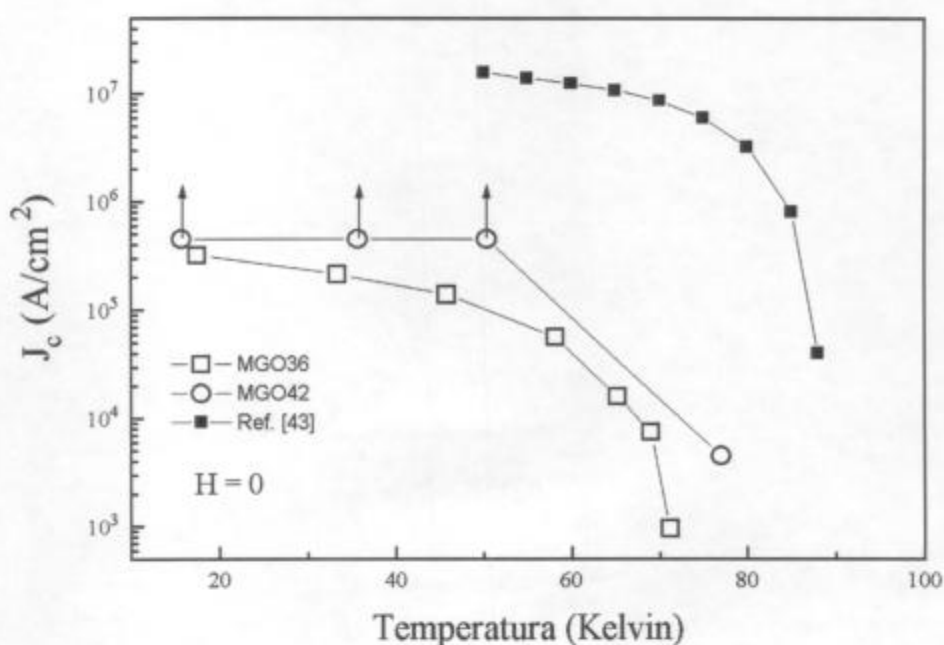


Fig. 4.17: Resultados de mediciones de corrientes críticas en función de la temperatura, para dos muestras. Se grafica además, valores obtenidos por A. Kühle y C.S. Jacobsen [43]. Las flechas indican que los valores de corriente crítica son mayores al marcado por el símbolo.

La muestra MGO42, a pesar de tener una T_c alta (91 K), su valor de J_c a 77K ($\sim 0,87 T_c (R=0)$) es aproximadamente $5 \cdot 10^3 \text{ A/cm}^2$ que está tres órdenes de magnitud por debajo de los valores óptimos. Sin embargo, la muestra MGO36, para una temperatura proporcional equivalente ($\sim 0,87 T_c (R=0)$), tiene una densidad de corriente crítica de aproximadamente $3 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$, casi un orden de magnitud mayor que la de la

muestra MGO42. Este análisis nos señala que a pesar de ser la temperatura crítica un parámetro importante, no es un indicador único de la calidad de las películas para su uso en dispositivos tecnológicos.

Indudablemente, la influencia de las propiedades estructurales sobre las de transporte eléctrico son decisivas. Existen varios factores que afectan a estas últimas. La limitación principal para conseguir una elevada densidad de corriente crítica deriva de la presencia de bordes de grano que interrumpen el camino a los portadores superconductores en el interior de la película. Estos pueden formarse por diversos motivos: la presencia en la película de zonas con distinta oxigenación; el crecimiento del cristal con maclas, es decir, con zonas de distinta orientación de los ejes a y b en el plano y la presencia eventual de diversas orientaciones preferenciales de epitaxis que multiplican las orientaciones posibles. El segundo motivo, la presencia de maclas, no puede ser evitado en este material, mientras que los otros pueden ser limitados optimizando las condiciones de deposición y de oxigenación. Otro factor que limita la densidad de corriente crítica es la mosaicidad de la película, esto es, la leve dispersión de orientaciones cristalográficas alrededor de la ideal.

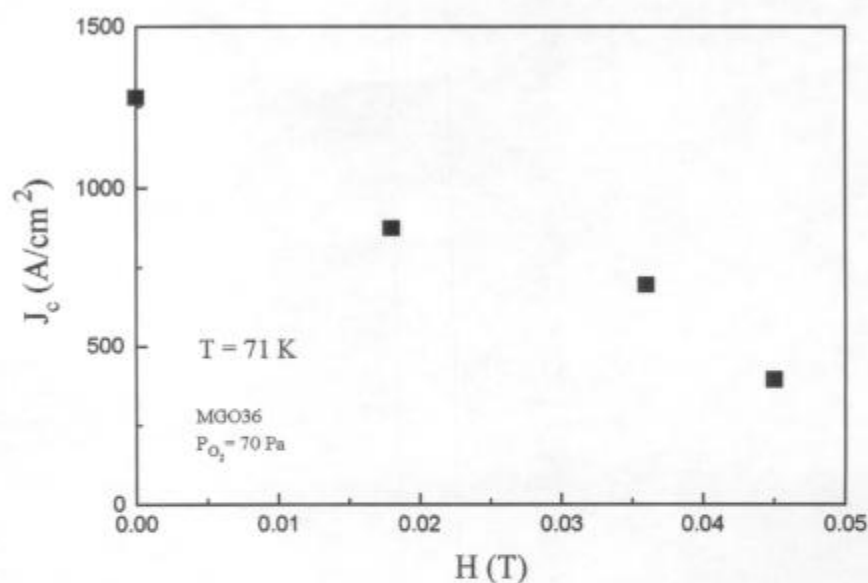


Fig. 4.18: Densidad de corriente crítica como función del campo magnético aplicado, a $T = 71 K$.

Otro indicador importante de calidad, para potenciales aplicaciones tecnológicas, es la dependencia de la densidad de corriente crítica con el campo magnético aplicado.

En la figura 4.18 se muestra esta dependencia para la muestra MGO36, a la temperatura de 71 K. El campo magnético se aplicó paralelo a la superficie de la muestra, es decir aproximadamente paralelo a los planos a-b, mientras que la corriente circula perpendicular al campo.

En la figura 4.18 se observa que la densidad de corriente crítica decae rápidamente para campos pequeños ($< 0,1$ T). Se ha observado en películas de YBCO densidades de corriente de 3.10^5 A/cm² a 77 K, para campos de 2,2 T ($H \perp c$) [44]. En esta muestra la degradación sufrida por la humedad o acetona afectó sensiblemente esta propiedad.

4.3. Películas de YBCO sobre sustratos de SrTiO₃, zirconia estabilizada con ytria y LaAlO₃.

4.3.1. Imágenes de microscopía electrónica (ambiental).

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido de las películas depositadas sobre sustratos de STO y LAO se realizaron en CITEFA. Se usó también, como en las películas depositadas sobre MgO, el detector de electrones retrodifundidos.

Se observaron partículas sobre las películas, de las mismas características a las que se comentaron para las depositadas sobre MgO: gotitas y partículas coalescidas. Se observa una superficie más homogénea en sustratos de LAO y STO que en los de MgO.

4.3.2. Caracterización estructural de las películas.

Se determinaron las longitudes de eje c de las películas a partir de los espectros de rayos X, en la configuración de Bragg-Brentano, de manera similar a lo realizado para las muestras sobre sustratos de MgO.

En base a los ensayos realizados en estos sustratos no puede concluirse que exista una clara influencia de la presión de oxígeno sobre el parámetro c de la celda cristalina, como la observada en películas depositadas sobre MgO (ver fig. 4.20).

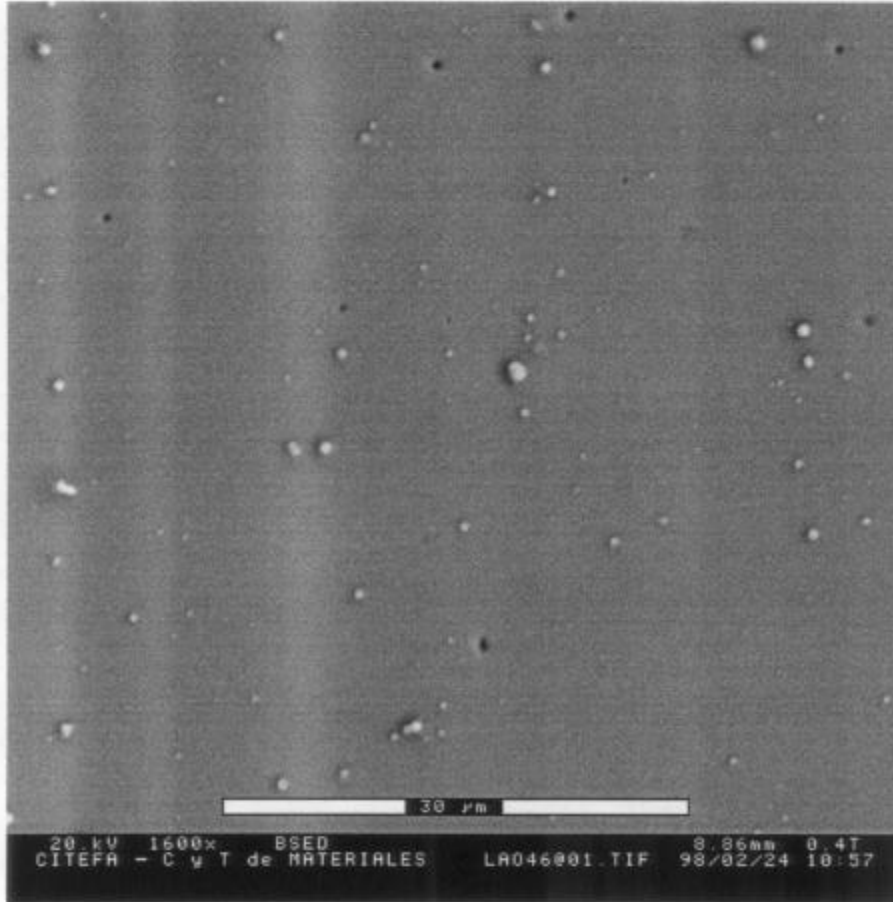


Fig. 4.19: Imágen de MEB de una película crecida sobre LAO

Los $ATAM_{0-90}$ medidos para las muestras sobre STO se resumen en la figura 4.21. Se observan las menores dispersiones de direcciones para muestras crecidas a 60 Pa y 70 Pa de oxígeno. Además, los valores de $ATAM_{0-90}$ son inferiores a los obtenidos sobre sustratos de MgO, ya que, a excepción de la muestra de 50 Pa las otras tres tuvieron valores inferiores a $0,5^\circ$. Podemos recordar que en las películas crecidas sobre sustratos de MgO, sólo en un caso se obtuvo $0,5^\circ$ y en el resto los valores son superiores a $0,7^\circ$. Esto nos señalaría, en principio, una menor dispersión de las direcciones del eje c durante el crecimiento epitaxial sobre los sustratos de STO, debido en parte a que el desajuste $\Delta a/a$ es menor que el correspondiente a MgO.

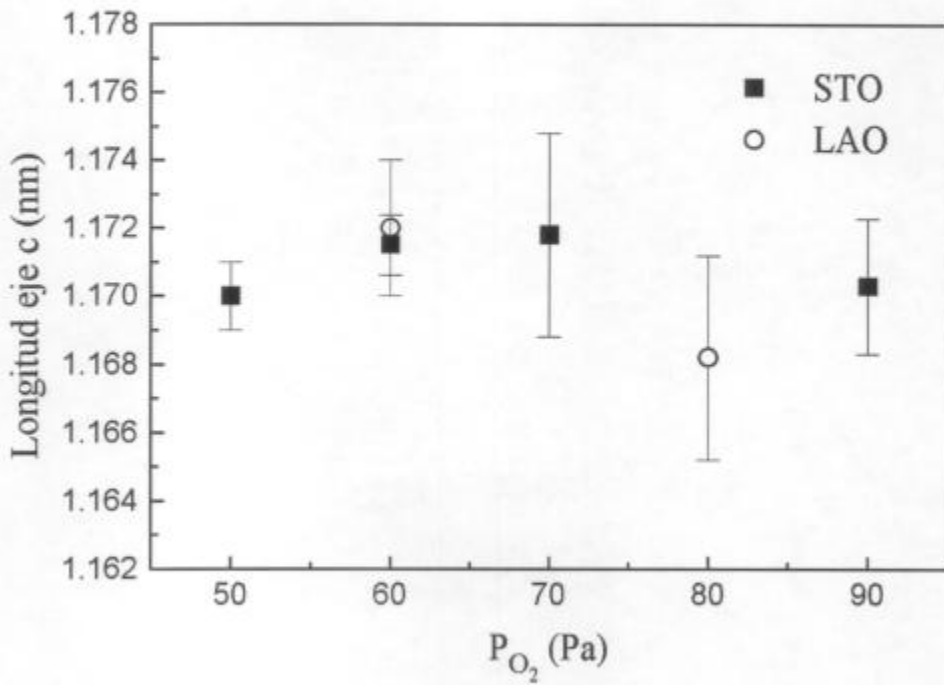


Fig. 4.20: Longitudes de eje c determinados por ajuste por cuadrados mínimos.

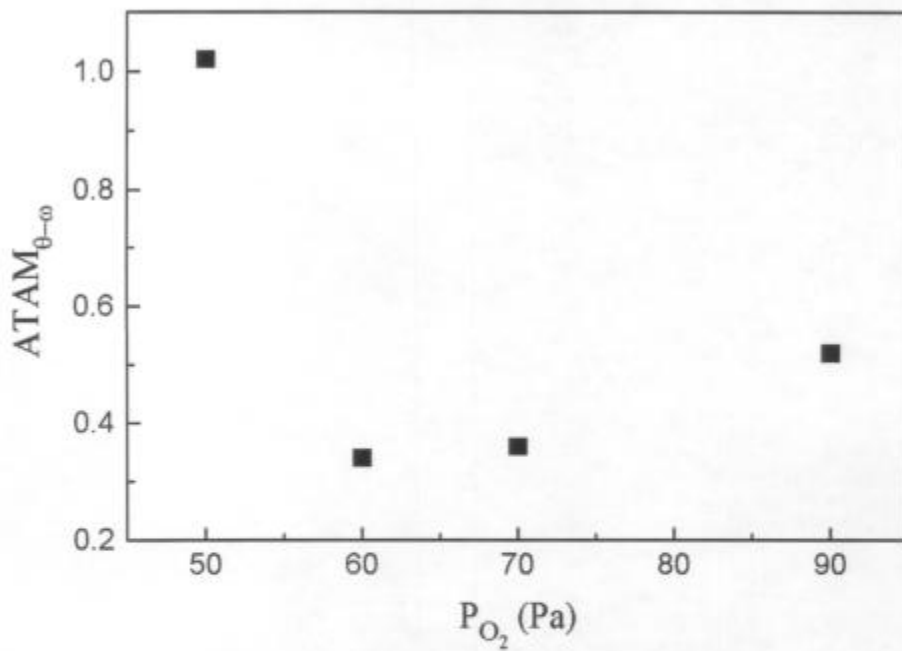


Fig. 4.21: Anchos totales a altura mitad de barridos $\theta-\omega$

En la figura 4.20 podemos observar que los valores del eje c correspondientes a las muestras que tienen los menores valores de $ATAM_{\theta-\omega}$ son superiores a 1,170 nm, considerado como óptimo a partir de los estudios de películas sobre sustratos de MgO. Esto nos indicaría que, estas muestras, podrían estar levemente desoxigenadas.

4.3.3. Crecimiento de películas con eje “a” perpendicular a la superficie del sustrato.

Para corroborar la proposición de que las películas crecidas sobre sustratos a temperaturas bajas tienen una mayor proporción de crecimiento con el eje a perpendicular a la superficie del sustrato [34,35], se depositaron películas de YBCO sobre LAO, siguiendo dos ciclos de temperatura (T_s) distintas.

El ciclo de temperaturas para la muestra LAO43 fue el siguiente:

- a) En la primera etapa se mantuvo la temperatura en 640 °C por 250 segundos.
- b) Se elevó la temperatura linealmente hasta 740 °C en 300 segundos.
- c) Se mantuvo la temperatura constante en 740 °C por 300 segundos.

En la figura 4.22 se muestra el espectro de rayos X obtenido para esta muestra, donde se observa que la intensidad del pico 103 supera la de algunos picos de la serie (001). Como ya se mencionó, esto indica que hay una proporción de la película que ha crecido con el eje a orientado en forma perpendicular al sustrato.

Con la muestra LAO46 se ensayó un ciclo de temperatura distinto. El mismo fue el siguiente:

- a) Se mantuvo la temperatura del sustrato constante en 620 °C por 300 segundos.
- b) Se subió la temperatura linealmente desde 620 °C hasta 725 °C en 250 segundos.

En la figura 4.23 se muestra un espectro de rayos X, donde se observa que el pico 103 es ahora tan intenso como el resto de los picos de la serie (001). Esto indica que la

proporción de película con crecimiento con el eje **a** perpendicular al sustrato es aún mayor que en la muestra analizada anteriormente.

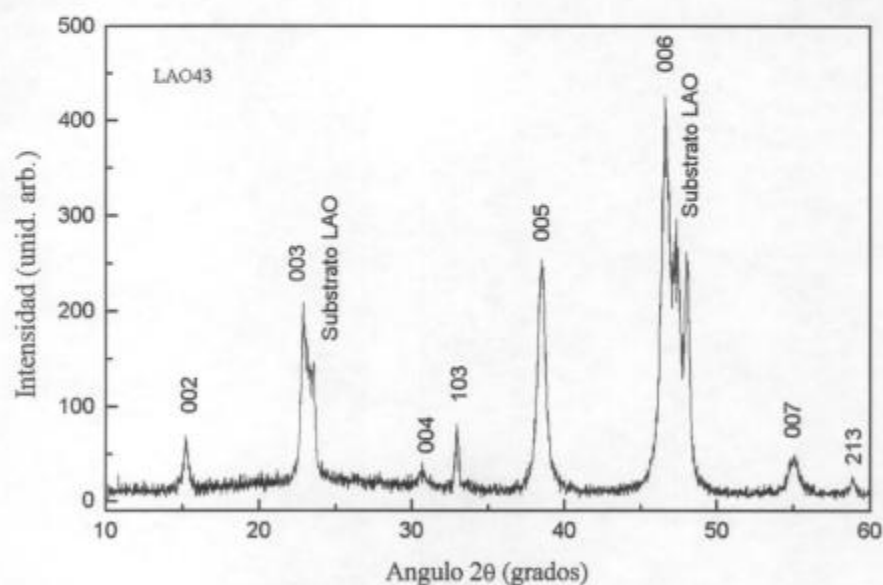


Fig. 4.22: Espectro de rayos X de la muestra LAO43, crecida en condiciones en que se favorece el crecimiento con el eje **a** perpendicular al sustrato.

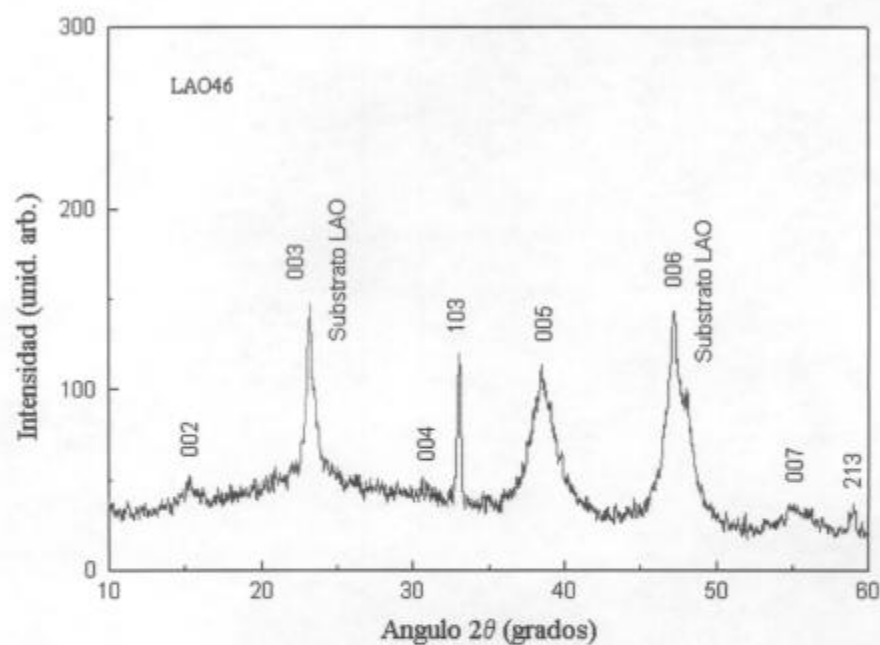


Fig. 4.23: Espectro de rayos X de la muestra LAO49, crecida en condiciones en que se favorece el crecimiento con el eje **a** perpendicular al sustrato.

Con el segundo ciclo, se aumentó la relación del volumen de película con el eje *a* perpendicular al sustrato, con respecto al volumen con el eje *c* perpendicular al sustrato. Comparando ambos ciclos observamos que en este último se mantuvo más tiempo el sustrato a temperatura más baja y se suprimió la tercera etapa en que se mantenía constante la misma. Además la temperatura final fue más baja (725 °C contra 740 °C).

Con estos ensayos se corroboran estudios publicados en los trabajos de referencias [34] y [35].

4.3.4. Resultados de caracterización eléctrica y magnética.

Se midió la respuesta magnética alterna en las muestras sobre STO obteniéndose los resultados mostrados en la tabla 4.1. Podemos observar que al aumentar la presión de oxígeno durante la deposición, no solamente encontramos una disminución en el ancho de la transición medido por susceptibilidad ac, sino también una disminución en los $ATAM_{\theta-\omega}$ obtenidos de barridos $\theta-\omega$. Nuevamente encontramos una relación entre la calidad estructural y la susceptibilidad ac como propiedad bidimensional.

Muestra	$P_{\text{oxígeno}}$ (Pa)	T_c (K)	ΔT_c (K)	$ATAM_{\theta-\omega}$
STO31	50	87,7	5.5	$\sim 1^\circ$
STO34	90	87,6	2	0,46°

Tabla 4.1: Temperaturas críticas y ancho de la transición medidos por susceptibilidad magnética ac en muestras crecidas sobre sustratos de titanato de estroncio.

Los resultados de mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura se resumen la tabla 4.2. Observamos en esta tabla que las muestras STO48 y STO50 crecidas en 60 Pa y 70 Pa de presión de oxígeno, respectivamente, tienen temperaturas críticas inferiores a 70K. Esto puede deberse a una falta de oxigenación, como se anticipaba de la medición del parámetro de celda *c* en el párrafo 4.3.2. Además, por análisis de dispersión de rayos X se determinó que podría existir una pequeña contaminación con

aluminio* (<5% atómico), lo que podría contribuir al descenso de las temperaturas críticas [45].

Muestra	P _{oxígeno}	T _c (K)	ΔT _c
STO34	90	91,3	>10
YSZ39	50	89.5	5,5
STO48	60	64,6	5,6
LAO49	60	49	5,2
STO50	70	67	10

Tabla 4.2: Temperaturas críticas y anchos de transición medidos por resistencia en función de la temperatura.

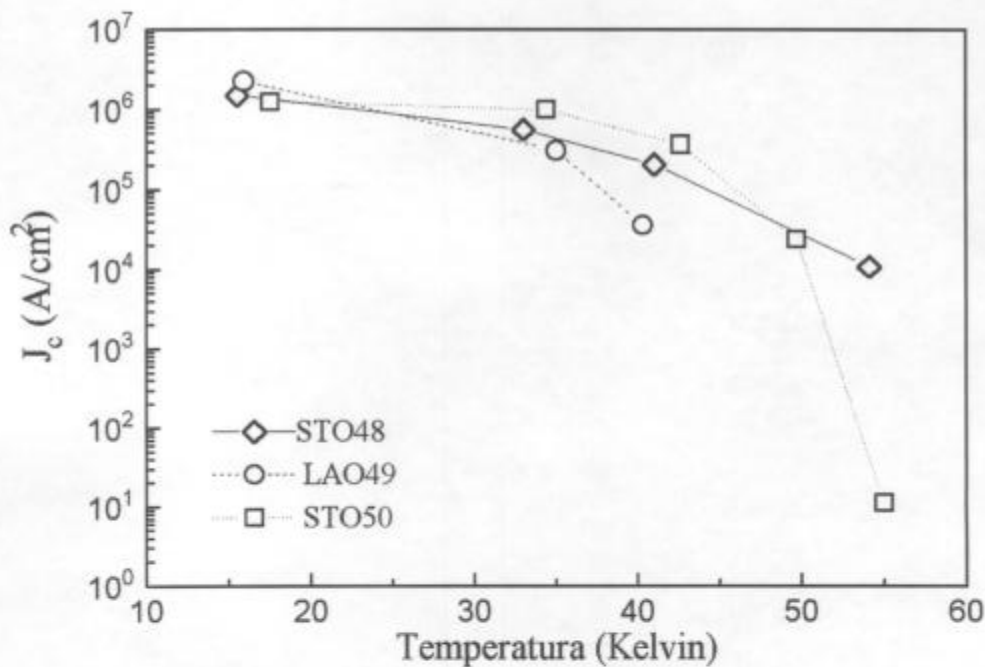


Fig. 4.24: Densidades de corriente crítica en función de la temperatura para películas sobre sustrato de STO y LAO. (Las líneas que unen los puntos son sólo guías para la vista).

* Kim et al. [45], fabricaron películas de YBCO con distintos porcentajes de Al y comprobaron que para un contenido de Al del 5 % atómico la T_c desciende de 90K a 85K.

En la figura 4.24 se representa la variación de la densidad de corriente crítica en función de la temperatura para tres muestras. A pesar de que las temperaturas críticas medidas son en general menores que las de las películas depositadas sobre substratos de MgO, los valores de corrientes críticas obtenidos son iguales o más altos que en esos substratos. Para hacer una comparación cuantitativa con los resultados obtenidos en substratos de MgO, se considerarán los valores de densidades de corrientes a una temperatura igual a $0,87 T_c$ ($R=0$). Las películas crecidas sobre STO tienen los valores de J_c entre $2 \cdot 10^4$ y $3 \cdot 10^4$ A/cm², similares a los obtenidos para películas sobre substratos de MgO, mientras que, en la película sobre substrato de LAO este valor alcanza 10^5 A/cm², a pesar de tener ésta la menor temperatura crítica.

Capítulo V. CONCLUSIONES.

En esta tesis se ha conseguido, por primera vez en la Argentina, la puesta a punto de la técnica de deposición por láser pulsado para el crecimiento de películas delgadas, llegándose a obtener un buen conocimiento de la misma. Se han optimizado los parámetros de deposición para la fabricación de películas delgadas del superconductor de alta temperatura crítica, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, consiguiéndose muestras de buena calidad. Además, a través del control de los parámetros de deposición, se ha logrado dar una orientación mayoritaria de crecimiento a la película según alguno de sus ejes.

El parámetro más estudiado para optimizar el crecimiento de las películas fue la presión de oxígeno durante la deposición de las mismas. La temperatura del sustrato se mantuvo en un valor fijo para todas las deposiciones, lo mismo que la densidad de energía del láser, con lo que se determinó una tasa de deposición de $1,3 \text{ \AA/pulso}$, para distancias entre blanco y sustrato de $4,2 \text{ cm}$ a $5,2 \text{ cm}$.

Se determinó que para una presión fija de 70 Pa la variación de la distancia blanco-sustrato entre $3,7 \text{ cm}$ y $5,2 \text{ cm}$ muestra un descenso en el número de partículas pequeñas en forma monótona a medida que aumenta la distancia. En el caso en que se fija la distancia en $4,5 \text{ cm}$ y se varía la presión de oxígeno desde 35 Pa hasta 110 Pa , la variación del número de partículas no es monótono, se observa un mínimo para 50 Pa y 70 Pa y luego para presiones mayores, aumenta el número y tamaño debido a la coalescencia de partículas antes de llegar al sustrato.

La calidad estructural de las películas se estudió por medio de difracción de rayos X en la configuración de Bragg-Brentano y de barridos $\theta-\omega$.

La caracterización eléctrica se realizó por mediciones de resistencia eléctrica vs. temperatura, determinándose a partir de estos datos la temperatura crítica y el ancho de la transición. Además, se midieron las densidades de corriente crítica en función de la temperatura. Se complementaron las caracterizaciones eléctricas con mediciones de susceptibilidad magnética ac en función de la temperatura.

Se encontró una fuerte correlación para las muestras depositadas sobre sustratos de MgO entre las propiedades estructurales, las propiedades magnéticas y las de transporte eléctrico. Los anchos de transición se correlacionaron con las

determinaciones de la mosaicidad de las películas realizadas a través de barridos θ - ω del pico (005), obteniéndose valores tan buenos como 0,5°. Se observó que la temperatura de transición como único parámetro, no es un buen indicador de la calidad de las películas y debe ser complementada con el ancho de transición, más la dispersión en orientaciones del eje c. También concluimos que, un buen indicador y más categórico es la densidad de corriente crítica.

Las temperaturas críticas más altas (92,5 K) y los anchos de transición más angostos (2 K) se obtuvieron para los parámetros de deposición siguientes: densidad de energía del láser 1,7 J/cm², temperatura del sustrato de 750 °C, presión de oxígeno durante la deposición entre 70 y 90 Pa. Cabe mencionar que en la bibliografía se encuentran pocos estudios realizados en este rango de presiones de oxígeno.

En este trabajo se obtuvieron películas con densidades de corrientes críticas del orden de 10⁶ A/cm², a 17 K, en sustratos de MgO, sin embargo las mismas decaen a valores del orden de 10⁴ A/cm² a los 77 K. Los mejores valores de corrientes críticas (superiores a 10⁶ A/cm², a 17 K) se obtuvieron para películas crecidas sobre STO..

Este trabajo se continuará con: a) el estudio de la respuesta a la radiación infrarroja de las películas de YBCO (respuesta bolométrica) y su posible aprovechamiento como sensor de este tipo de radiación; para llevar a cabo esta investigación, será necesario fabricar nuevas películas con algunas modificaciones en el dibujo de la máscara para la fotolitografía, de manera de ajustar sus características para los requerimientos de este tipo de ensayos y b) se harán películas de óxido de manganeso lantano (La_{1-x}D_xMnO_{3- δ} , donde D = Ca, Pb, Ba y Sr), cuya estructura tipo perovskita es similar a la del YBCO; en este material, sobre el cual hay poco hecho en lo que respecta a su fabricación por DLP, se estudiará principalmente su propiedad de magnetorresistencia gigante y el posible aprovechamiento de la misma para su utilización como sensor de campo magnético.

Apéndice A. AUTOCALENTAMIENTO EN LAS MEDICIONES DE CORRIENTES CRÍTICAS.

Las mediciones de corrientes críticas son complicadas por el hecho de producirse un autocalentamiento durante el experimento. Si bien cuando las corrientes son menores a la crítica la disipación en el superconductor es cero, no lo es así en los contactos y en los cables que llegan hasta ellos. Este efecto es potenciado aún más cuando se supera la zona crítica y se produce una disipación que aumenta rápidamente. Por este hecho la temperatura de la película, que debe mantenerse constante durante el experimento, puede variar y producirse una deriva en la misma. Para minimizar este efecto se trabajó con una corriente pulsada, con un tiempo de espera entre ellas de modo de lograr alcanzar el equilibrio térmico. Para determinar este tiempo de espera se hicieron varios experimentos variando el mismo y verificando que el potencial medido en los bornes de tensión en la muestra no tuviera deriva. Se usó una corriente de 50 mA para ubicar el estado de la muestra testigo en la zona crítica, donde la tensión sube súbitamente, de forma tal de maximizar la respuesta ante posibles fluctuaciones de temperatura. En base a estas mediciones se optó por usar un tiempo de espera de 20 seg. entre mediciones.

En la figura A.1 se muestran los resultados obtenidos para dos tiempos de espera, 5 segundos y 30 segundos.

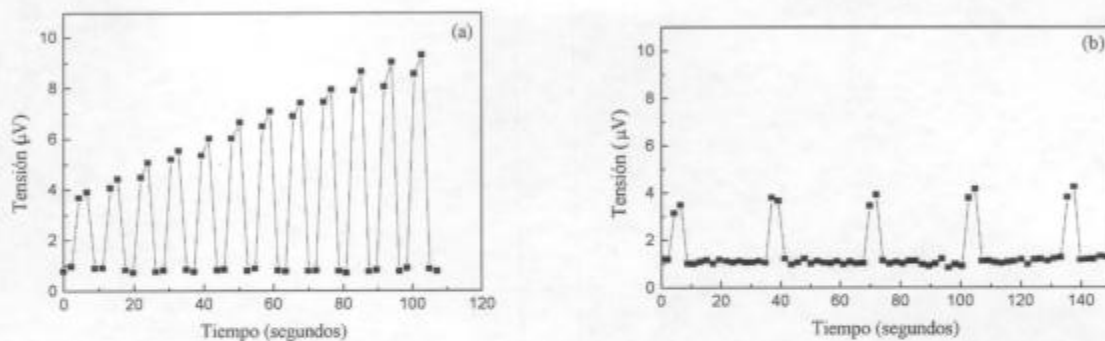


Fig. A.1: Deriva en la tensión en función del tiempo de espera entre mediciones. (a) Tiempo de espera de 5 seg. (b) Tiempo de espera de 30 seg. (Las líneas sólo son guías para el ojo).

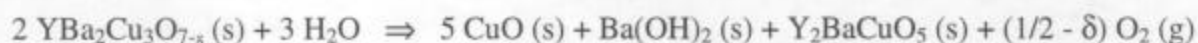
Otro factor a tener en cuenta cuando se efectúan mediciones de corrientes críticas, son las resistencias de contactos. Para minimizar este factor se depositaron sobre la superficie del YBCO círculos de oro. Luego se hicieron recocidos en atmósfera de oxígeno a 550° C por 30 minutos. Este tipo de tratamientos a demostrado mejorar significativamente la resistencia de contacto [46].

Apéndice B. DEGRADACION DE LAS PELICULAS DE YBCO.

Los superconductores de alta temperatura crítica, en particular los compuestos con bario, se descomponen en presencia de agua y se degradan sus propiedades superconductoras en una atmósfera húmeda. El mejor indicador de esta degradación es la densidad de corriente crítica, ya que en muchos casos la temperatura de transición sólo decae levemente en la medida que haya suficiente YBCO superconductor para proveer de un camino de percolación a la supercorriente.

Varios estudios de degradación del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ así como las interacciones del mismo con el agua y otros solventes, mostraron que el proceso de degradación es inevitable e irreversible.[36-41].

La entalpía medida para la reacción perjudicial del tipo:



da un valor $\Delta H = - 496 \text{ kJ/mol}$ a temperatura ambiente y para $\delta = 0$ [47-51]. Este valor negativo de la entalpía, que puede ser usado para estimar la energía libre, ya que la contribución de la entropía es pequeña, nos indica que la reacción es espontánea.

Se creía que las películas con una buena estequiometría y una excelente orientación [001] no eran susceptibles a la degradación. La degradación es más lenta en esas películas, ya que es una cuestión de cinética y no de termodinámica. La descomposición superficial, que se observó por microscopía electrónica de alta resolución, ocurre por la inserción de un plano extra de Cu-O a lo largo del plano (001) [52]. Este proceso ocurre con mayor dificultad sobre una superficie (001), lo que explicaría la observación de que las películas orientadas [001] son menos susceptibles a la degradación.

En el YBCO el óxido de bario es el más inestable de los óxidos que lo constituyen, por lo que es probable que todo superconductor con BaO sea más susceptible a la degradación en presencia de vapor de agua.

El procesamiento de las películas de YBCO requiere de esfuerzos metodológicos para mantenerlas secas. Aún las mejores películas pueden deteriorarse de una manera impredecible a pesar de los cuidados en su manipuleo.

Con el fin de proteger las películas de YBCO del vapor de agua, para ser usadas en aplicaciones tecnológicas, se ha propuesto el uso de distintos tipos de recubrimientos. Entre estos se destaca el recubrimiento con carbono, ya que tiene numerosas ventajas: no reacciona químicamente con el agua, solventes orgánicos, ácidos débiles y bases. Si es necesario, estos recubrimientos pueden ser removidos con un recocido en oxígeno o con un ataque por plasma de oxígeno, y pueden ser aplicados de nuevo en un paso siguiente del procesamiento de la película [53].

Apéndice C. FOTOGRAFÍAS DEL EQUIPO PARA DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS POR ABLACION LASER.

En la figura C.1, se muestra una vista general del equipo usado en este trabajo, para deposición de películas. En primer plano, se observa el soporte que sostiene la lente focalizadora del haz (izquierda) y el espejo direccionador del mismo (derecha). En segundo plano, se observa la cámara para deposición de películas. El haz del láser accede al interior de la cámara a través de la ventana ubicada en el centro de la fotografía. A la izquierda de esta ventana se observa la tapa para acceso al portamuestras. Esta tapa tiene los pasantes para control de la pantalla, los cables de la termocupla y los cables de alimentación del horno. Además, se encuentran en ella las válvula para el ingreso de oxígeno y argón. A la izquierda de la fotografía se observa el controlador de temperatura del horno. El láser no se muestra en la foto (está ubicado a la izquierda del equipo).

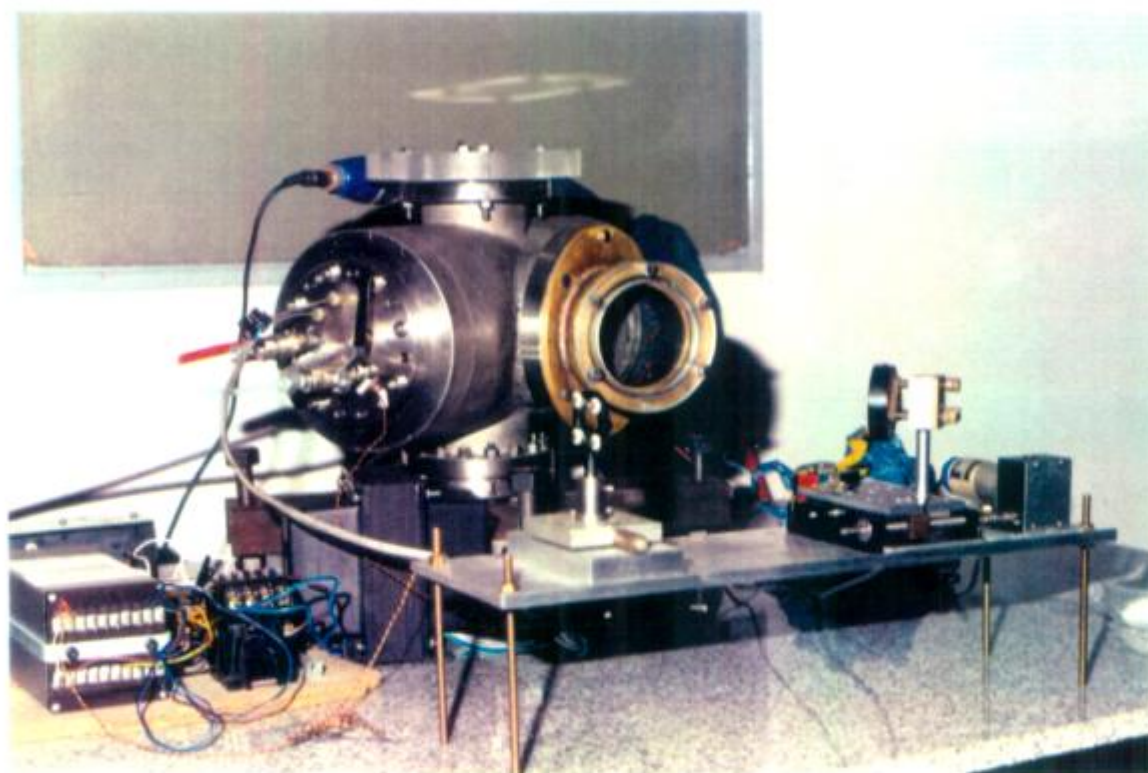


Fig. C.1: Vista general del equipo para deposición de películas por ablación láser.

En la figura C.2, se muestra una vista de la cámara para deposición de películas. La fotografía fue tomada en el instante en que hacia impacto el haz del láser sobre el blanco. A la izquierda de este, se observa el horno en estado incandescente, dentro del cual se encuentra el sustrato.

En la figura C.3, se muestra una fotografía, tomada con mayor aproximación, del blanco en el momento en que el haz del láser impacta sobre el mismo. Se observa la pluma eyectada desde el blanco hacia el interior del horno. El tubo enrollado en el horno lleva el oxígeno a la zona de crecimiento de la película. En la parte inferior del horno se observan los soportes para la pantalla. La misma se encuentra abierta, posibilitando el ingreso de la pluma al interior del horno.

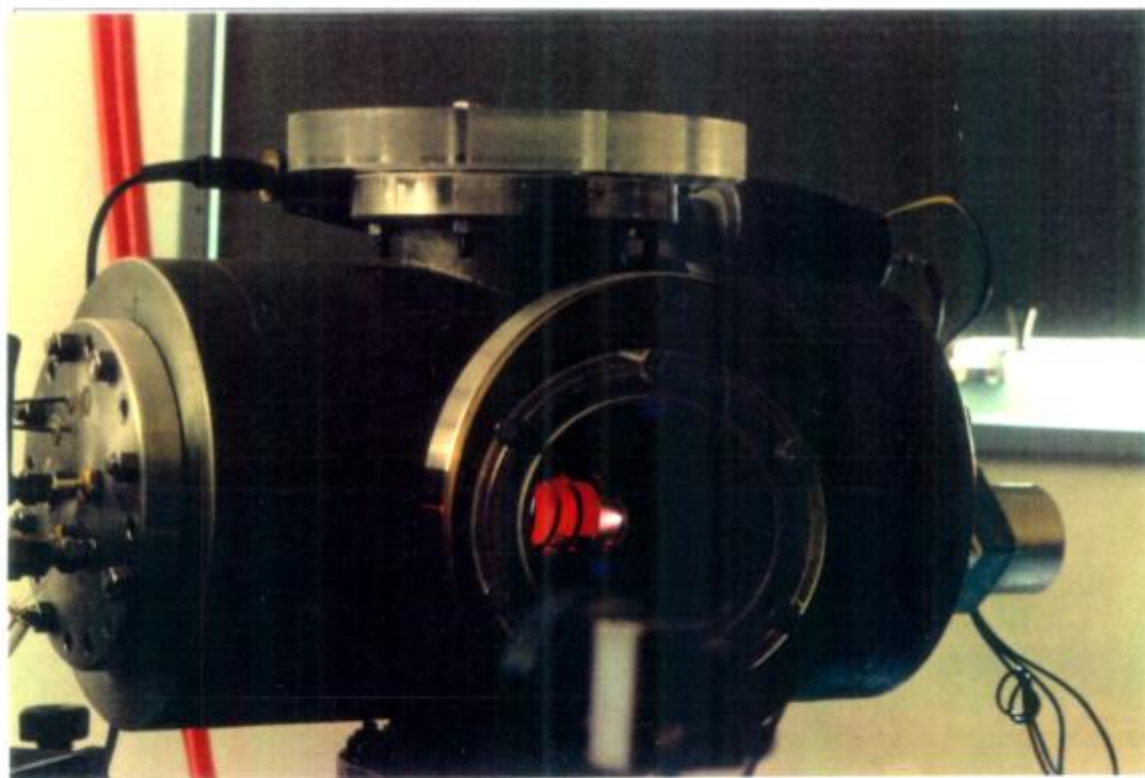


Fig. C.2: Vista de la cámara de deposición de películas. Se observa el instante en que hace impacto el haz del láser sobre el blanco.

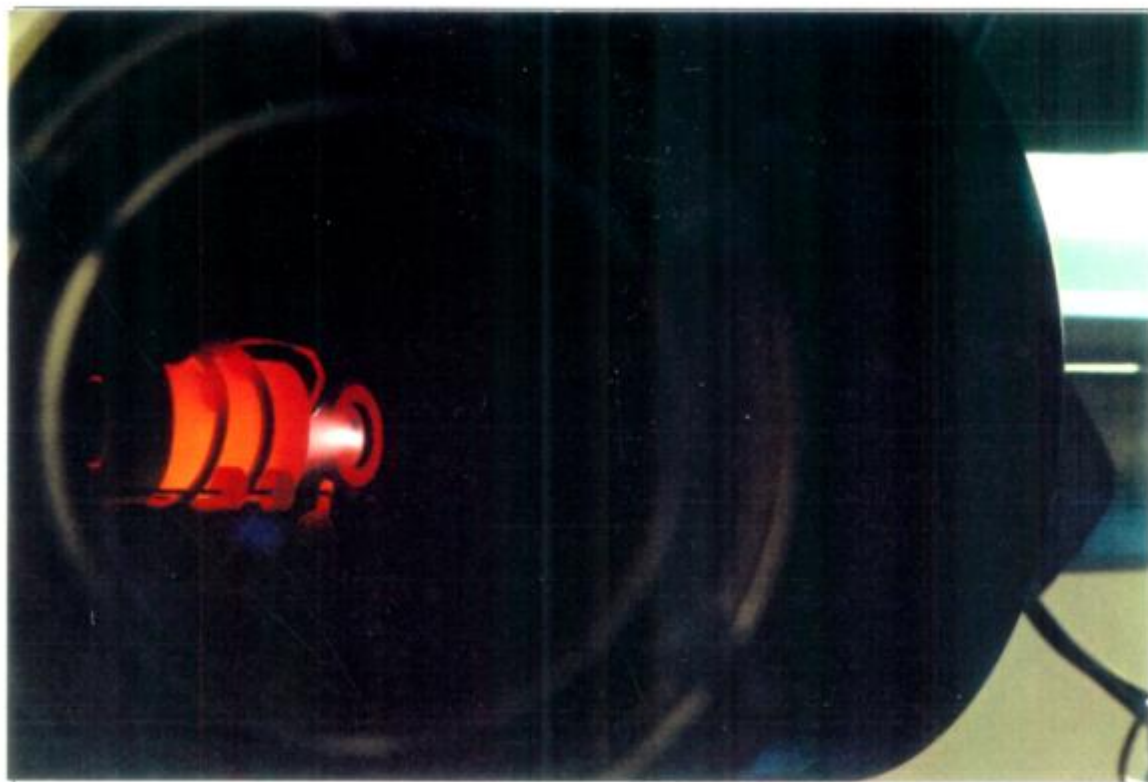


Fig. C.3: Fotografía del conjunto horno-blanco en el instante en que impacta el haz del láser sobre el blanco.

Referencias.

- [1]. H.M. Smith y A.F. Turner, *Appl. Opt.* **4** (1965) 147.
- [2]. D. Dijkkamp et al., *Appl. Phys. Lett* **51** (1987) 619; X.D. Wu et al., *Appl. Phys. Lett* **51** (1987) 861.
- [3]. C.P. Poole, *Copper Oxides Superconductors*, John Wiley & Sons, (1988).
- [4]. J. Bardeen, L.N. Cooper y J.R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108** (1957) 1175.
- [5]. J.G. Bednorz y K.A. Müller, *Z. Phys.* **B64** (1986) 189.
- [6]. M.K. Wu et al., *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 908.
- [7]. W.E. Lawrence y S. Doniach, en *Proc. 12th Int. Conf. Low Temp. Phys.*, (Kyoto, 1970), ed. E. Kanda (Keigaku, Tokio, 1971) 361.
- [8]. M. Cyrot y D. Pavuna, "Introduction to Superconductivity and High-T_c Materials", World Scientific, 1992.
- [9]. J. D. Jorgensen et al., *Phys. Rev. B* **41**, N° 4 (1990) 1863.
- [10]. I.H. Khan, "Handbook of Thin Film Technology", eds. L.I. Maissel y R. Glang.
- [11]. L. Royer, *Bull. Soc. Franc. Mineral.*, **51** (1928) 7.
- [12]. D. W. Pashley, *Advan. Phys.*, **5** (1956) 173.
- [13]. J. E. Greene, *Multicomponent and Multilayered Thin Films for Advanced Microtechnologies* (O. Auciello and J. Engemann, eds.), NATO/ASI Series E **234** (1993) 39, Kluwer Academic Publishers.
- [14]. H. M. O'Bryan et al., *J. Mater. Res.* **5** (1990) 183.
- [15]. K. J. Kamigaki, *Appl. Phys.* **69** (1991) 3653.
- [16]. D.K. Fork, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, Ed. D.B. Chrisey y G.K. Hubler, John Wiley & Sons (1994).
- [17]. H. Dupendant, *Appl. Surface Science* **43** (1989) 369.
- [18]. J.A. Greer y M.D. Tabat, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** (1995) 1175.
- [19]. T. P. O'Brien et al., *Mat. Science & Eng.* **B13**, N° 1 (1992) 9.
- [20]. D. G. Walmsley et al., *Mat. Science & Eng.* **B13**, N° 1 (1992) 15.
- [21]. W. Kautek, B. Roas y L. Schultz, *Thin Solid Films* **191** (1990) 317.
- [22]. P.E. Dyer, A. Issa y P.H. Key, *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990), 186.
- [23]. H.U. Habermeier, *Mater. Science and Engineering*, **B13** (1992) 1.

- [24]. S. Proyer et al., *Physica C*, **257**, (1996), 1.
- [25]. P. Scardi, "Science and Technology of Thin Film", eds. F.C. Maticotta y G. Ottaviani (1995).
- [26]. E. Polturak et al., *Rev. Sci. Instrum.* **61** (1990), 1759.
- [27]. E. Polturak et al., *Magnetic Susceptibility of Superconductors and Other Spin Systems*, editado por R.A. Hein et al., Plenum Press, Nueva York, 1991, pag. 423.
- [28]. S.M. Sze, "Semiconductor Devices", cap. 11, John Wiley & Sons.
- [29]. Dr. Luigi Corraera, Instituto LAMEL, Bologna, Italia. Comunicación privada.
- [30]. D.H.A. Blank et al, *Mat. Science & Eng.* **B13** (1992) 67.
- [31]. A. Lamagna et al., *Supercond. Sci. Technol.* **5** (1992) 117.
- [32]. Li-Chyng Chen, en referencia [12].
- [33]. C.C. Chang et al., *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990), 1814.
- [34]. J.P. Zheng, S.Y. Dong y H.S. Kwok, *Appl. Phys. Lett.* **58** (5) (1991), 540.
- [35]. S.M. Garrison et al., *Appl. Phys. Lett.* **58**, N° 19 (1991) 2168.
- [36]. L.D. Fitch y V.L. Burdick, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, N° 10 (1989) 2020.
- [37]. M.F. Yan et al., *Mat. Science & Eng.* **B1** (1988) 119.
- [38]. K. Yokota et al., *Japan J. Appl. Phys.* **29**, N° 7 (1990) L1425.
- [39]. R.L. Barns y R.A. Laudise, *Appl. Phys. Lett.* **51**, N° 17 (1987) 1373.
- [40]. P. Bansal y A.L. Sandkuhl, *Appl. Phys. Lett.* **52**, N° 4 (1988) 323.
- [41]. M.M. Garland, *J. Mater. Res.* **3**, N° 5 (1988) 830.
- [42]. J.R. Clem, *Phys. Rev. B* **43** N°10 (1993) 7837.
- [43]. A. Kühle y C.S. Jacobsen, *Physica C* **235-240** (1994) 3011.
- [44]. T. Nishizaki et al., *Physica C* **235-240** (1994) 3057.
- [45]. J. Kim et al., *Journal of Appl. Phys.* **72** N° 2 (1992) 803.
- [46]. J.W. Ekin, *SPIE* **1187** "Processing of Films for High T_c Superconducting Electronics" (1989) 359.
- [47]. N. Naito et al., *J. Appl. Phys.* **67**, N° 7 (1990) 3521.
- [48]. Y. Idemoto, J. Takahashi y K. Fueki, *Physica C* **194** (1992) 177.
- [49]. Z. Fan, C. Ji y Z. Zhao, *Journal of Less Common Metals* **161**, N° 49 (1990) 49.
- [50]. A. Zhou y A. Navrotsky, *J. Mater. Res.* **7**, N° 11 (1992) 2920.
- [51]. David Lide, ed., "The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties", National Bureau of Standards, 1982.

[52]. O. Wada et al., J. Appl. Phys. **68**, N° 10 (1990) 5283.

[53]. J.D. Tatum et al., J. Appl. Phys. **77** N° 12 (1995) 6370.

FE DE ERRATAS

Página 4: en el primer renglón debe decir: "En el año 1911, el físico **holandés** H. Kammerling-Onnes,...".

Página 7: en las fig. 1.2 (a) y (b), en el rótulo del eje de ordenadas debe decir: "**H (T)**".

Página 78: en el séptimo renglón debe decir: "...eyectada desde el **blanco** hacia el interior del horno. El tubo **enrollado** en el horno lleva el...".